

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-98654

(P2000-98654A)

(43)公開日 平成12年4月7日(2000.4.7)

(51)Int.Cl.⁷
G 0 3 G 9/08
9/087

識別記号

F I
G 0 3 G 9/08

テーマコード(参考)
2 H 0 0 5
3 8 1
3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数 8 O.L (全 16 頁)

(21)出願番号 特願平10-271469

(22)出願日 平成10年9月25日(1998.9.25)

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 林 健司

東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式
会社内

(72)発明者 木谷 智江

東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式
会社内

(74)代理人 100078754

弁理士 大井 正彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 トナーおよびその製造法

(57)【要約】

【課題】 離型性が良好で、粒度分布がシャープな重合トナーおよびそのようなトナーを製造する方法の提供。
【解決手段】 本発明のトナーは、特定のワックス粒子、バインダー粒子及び着色剤粒子を水性媒体中で凝集させた後に熱融着させてなり、前記ワックス粒子を構成するワックスの溶融温度以下の温度で凝集処理され、前記バインダー粒子を構成する重合体のガラス転移点より25℃以上高い温度で融着処理されてなる。本発明の製造法は、上記トナーを製造する方法であって、ワックス粒子の水性分散液と、バインダー粒子の水性分散液と、着色剤粒子の水性分散液とを混合し、前記ワックス粒子、前記バインダー粒子および前記着色剤粒子を、水性媒体中においてワックスの溶融温度以下の温度で凝集処理し、得られる凝集体を前記バインダー粒子を構成する重合体のガラス転移点より25℃以上高い温度で融着処理する工程を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ワックス粒子、バインダー粒子および着色剤粒子を水性媒体中で凝集させ、得られる凝集体を熱融着させてなる静電荷像現像用のトナーであって、前記ワックス粒子が、エステル成分を20重量%以上の割合で含有し、針入度が4以下であるワックスを水性媒体中に乳化分散させることにより調製され、前記ワックスの溶融温度以下の温度で凝集処理された後、

前記バインダー粒子を構成する重合体のガラス転移点より25℃以上高い温度で融着処理されて得られることを特徴とするトナー。

【請求項2】 ワックス粒子を構成するワックスの溶融温度が60～110℃の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項3】 ワックス粒子の平均粒径が50～150nmの範囲にあることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のトナー。

【請求項4】 ワックスの含有割合が1～20重量%であることを特徴とする請求項1乃至請求項3の何れかに記載のトナー。

【請求項5】 請求項1乃至請求項4の何れかに記載のトナーを製造するための方法であって、ワックス粒子の水性分散液と、バインダー粒子の水性分散液と、着色剤粒子の水性分散液とを混合し、前記ワックス粒子、前記バインダー粒子および前記着色剤粒子を、水性媒体中において前記ワックスの溶融温度以下の温度で凝集処理し、得られる凝集体を、前記バインダー粒子を構成する重合体のガラス転移点より25℃以上高い温度で融着処理する工程を含むことを特徴とするトナーの製造法。

【請求項6】 ワックス粒子の水性分散液のpHが8.5～13の範囲にあることを特徴とする請求項5に記載のトナーの製造法。

【請求項7】 請求項1乃至請求項4の何れかに記載のトナーを製造するための方法であって、ワックス粒子の存在下に、ラジカル重合性の単量体を乳化重合させて得られるワックス粒子-バインダー粒子の水性分散液と、着色剤粒子の水性分散液とを混合し、前記ワックス粒子、前記バインダー粒子および前記着色剤粒子を、水性媒体中において前記ワックスの溶融温度以下の温度で凝集処理し、得られる凝集体を、前記バインダー粒子を構成する重合体のガラス転移点より25℃以上高い温度で融着処理する工程を含むことを特徴とするトナーの製造法。

【請求項8】 ワックス粒子および着色剤粒子の存在下に、ラジカル重合性の単量体を乳化重合させることにより、ワックス粒子-着色剤粒子-バインダー粒子の水性

分散液を調製し、

前記ワックス粒子、前記バインダー粒子および前記着色剤粒子を、水性媒体中において前記ワックスの溶融温度以下の温度で凝集処理し、得られる凝集体を、前記バインダー粒子を構成する重合体のガラス転移点より25℃以上高い温度で融着処理する工程を含むことを特徴とするトナーの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電印刷法、静電記録法などの画像形成方法における静電潜像を顕像化するためのトナーおよびその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】画像情報から可視画像を形成する方法として、電子写真法、静電印刷法、静電記録法等のように静電潜像を経由する方法が広く利用されている。電子写真法による画像形成プロセスの一例においては、感光体上に、帯電、露光により静電荷像が形成され、この静電荷像はトナーを含む現像剤によって現像されてトナー像が形成され、次いでこのトナー像が転写紙に転写され、定着されて可視画像が形成される。

【0003】このような画像形成プロセスの定着工程において、熱ローラ定着器により定着画像を形成することが広く行われている。然るに、熱ローラ定着器による定着においては、溶融トナーの一部が熱ローラの表面に転移付着し、これが次に送られてくる転写紙に再転移して画像を汚すという、いわゆるオフセット現像が発生しやすい。また、最近における複写機の小型化および低消費電力化などの要請から、従来のものより一層低温で定着が可能なトナーの開発が強く望まれている。このため、トナーとしては、定着可能な最低温度（最低定着温度）とオフセット現象が発生しない最高温度の範囲（定着適応温度域）が広いことが望ましい。従来、オフセット現象の発生を防止するための手段として、トナーにワックス（離型剤）を含有させることにより、当該トナー自体に離型性を付与することが行われている。

【0004】一方、トナーの製造方法として、従来の混練・粉碎法に代えて、乳化重合法、懸濁重合法などの重合法による製造法が提案されている（例えば特開昭63-186253号公報、特開昭63-232749号公報、特開平4-51251号公報、特開平6-329947号公報、特開平9-50149号公報、特開平9-146295号公報参照）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】然るに、重合法によりトナーを製造する場合においては、ワックス（離型剤）の添加量が増加することに伴って、トナー粒子の粒度分布を調整することが困難となり、得られるトナー粒子は、シャープな粒度分布を有するものとならない。この

ため、良好な離型性（耐オフセット性）を有するとともに、粒度分布がシャープな重合トナーの開発が望まれている。

【0006】本発明は以上のような事情に基いてなされたものである。本発明の第1の目的は、良好な離型性を有し、耐オフセット性および低温定着性に優れた重合トナーを提供することにある。本発明の第2の目的は、シャープな粒度分布を有する重合トナーを提供することにある。本発明の第3の目的は、キャリア、感光体、現像スリーブなどに対する汚染性が少ない重合トナーを提供することにある。本発明の第4の目的は、流動性の良好な重合トナーを提供することにある。本発明の第5の目的は、高画質の可視画像を長期にわたり安定して形成することができる重合トナーを提供することにある。本発明の第6の目的は、上記のような優れた特性を有するトナーを確実に製造することができる方法を提供することにある。本発明の第7の目的は、粒度分布の制御が容易で、粒度分布がシャープな重合トナーを確実に製造することができる方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明のトナーは、ワックス粒子、バインダー粒子および着色剤粒子を水性媒体中で凝集させ、得られる凝集体を熱融着させてなる静電荷像現像用のトナーであって、前記ワックス粒子が、エステル成分を20重量%以上の割合で含有し、針入度が4以下であるワックスを水性媒体中に乳化分散させることにより調製され、前記ワックスの溶融温度以下の温度で凝集処理された後、前記バインダー粒子を構成する重合体のガラス転移点より25℃以上高い温度で融着処理されて得られることを特徴とする。

【0008】本発明のトナーにおいては下記の形態が好ましい。

- (1) ワックス粒子を構成するワックスの溶融温度（融点）が60～110℃の範囲にあること。
- (2) ワックス粒子の平均粒径が50～150nmの範囲にあること。
- (3) ワックスの含有割合が1～20重量%であること。

【0009】本発明の製造法は、上記トナー（本発明のトナー）を製造する方法であって、ワックス粒子の水性分散液と、バインダー粒子の水性分散液と、着色剤粒子の水性分散液とを混合し、前記ワックス粒子、前記バインダー粒子および前記着色剤粒子を、水性媒体中において前記ワックスの溶融温度以下の温度で凝集処理し、得られる凝集体を、前記バインダー粒子を構成する重合体のガラス転移点より25℃以上高い温度で融着処理する工程を含むことを特徴とする。ここに、ワックス粒子の水性分散液のpHが8.5～13の範囲にあることが好ましい。

【0010】また、本発明の製造法は、上記トナー（本

発明のトナー）を製造する方法であって、ワックス粒子の存在下に、ラジカル重合性の単量体を乳化重合させて得られるワックス粒子-バインダー粒子の水性分散液と、着色剤粒子の水性分散液とを混合し、前記ワックス粒子、前記バインダー粒子および前記着色剤粒子を、水性媒体中において前記ワックスの溶融温度以下の温度で凝集処理し、得られる凝集体を、前記バインダー粒子を構成する重合体のガラス転移点より25℃以上高い温度で融着処理する工程を含むことを特徴とする。

【0011】また、本発明の製造法は、上記トナー（本発明のトナー）を製造する方法であって、ワックス粒子および着色剤粒子の存在下に、ラジカル重合性の単量体を乳化重合させることにより、ワックス粒子-着色剤粒子-バインダー粒子の水性分散液を調製し、前記ワックス粒子、前記バインダー粒子および前記着色剤粒子を、水性媒体中において前記ワックスの溶融温度以下の温度で凝集処理し、得られる凝集体を、前記バインダー粒子を構成する重合体のガラス転移点より25℃以上高い温度で融着処理する工程を含むことを特徴とする。

【0012】本発明の製造法においては、前記ワックスの溶融温度より5～40℃低い温度で凝集処理することが好ましく、前記ワックスの溶融温度より10～35℃低い温度で凝集処理することが特に好ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

＜トナー＞本発明のトナーは、ワックス粒子、バインダー粒子および着色剤粒子を水性媒体中で凝集させ、得られる凝集体を熱融着させてなる静電荷像現像用のトナーであって、前記ワックス粒子が、エステル成分を20重量%以上の割合で含有し、針入度が4以下であるワックスから構成されている。

【0014】＜ワックス粒子-バインダー粒子および着色剤粒子との熱融着に供されるワックス粒子は、エステル成分を20重量%以上の割合で含有し、針入度が4以下であるワックスから構成される。ここに、エステル成分としては、脂肪酸エステル、モンタン酸のエチレングリコールエ斯特ル、モンタン酸のエチレングリコールエ斯特ルの部分ケン化物、グリセリンートリー1,2-ヒドロキシステオレート、不飽和アルコールと不飽和酸とのエステルなどを例示することができる。

【0015】ワックス粒子を構成するワックスがエステル成分を20重量%以上の割合で含有することにより、ワックスとしての融点が低下し、トナーとしては最低定着温度の低温化が可能になる。

【0016】また、当該ワックスの針入度が4以下であることにより、トナーとして、機械的強度が増加し、現像剤の安定性を向上させることができる。

【0017】また、ワックス粒子を構成するワックスの溶融温度（融点）が60～110℃の範囲にあることが

好ましい。この融点が低すぎる場合には、トナーの保存安定性が低下し、安定した画像が提供できなくなる。一方、この融点が高すぎる場合には、最低定着温度が上昇し、感光体汚染等が発生し、安定した画像が提供できなない。

| 商品名 | 製造元 | エステル成分 | | 針入度 | 融点 (°C) |
|-----------------|---------------|------------------------------------|---------------|-----|------------|
| | | 種類 | 含有割合 (重量%) | | |
| カルナウワックスNo. 1 | 野田ワックス社 | 脂肪酸エステル | 80 ~ 85 | 1以下 | 84 |
| キャンデリラワックス(特) | 野田ワックス社 | 脂肪酸エステル | 24 ~ 30 | 1 | 66 |
| キャンデリラワックスNo. 1 | 野田ワックス社 | 脂肪酸エステル | 24 ~ 30 | 2 | 64 |
| キャンデリラワックスNo. 2 | 野田ワックス社 | 脂肪酸エステル | 24 ~ 30 | 2 | 64 |
| ヘキストワックスE | ヘキスト ジャパン社 | モンタン酸のエチレン グリコールエステル | 50 以上 | 1 | 78 |
| ヘキストワックスOP | ヘキスト ジャパン社 | モンタン酸のエチレン グリコールエステルの 部分ケン化物 | 50 以上 | 1 | 79 |
| 花王ワックス85P | 花王社 | グリセリンートリー 1, 2-ヒドロキシ ステオレート | 80 以上 | 2 | 83 |
| ホホバ固体ロウ | 野田ワックス社 | 不飽和アルコールと不 飽和酸とのエステル | 97 | 2 | 68~78 |

【0020】ワックス粒子は水性媒体中に分散された状態(水性分散液)で使用される。ワックス粒子の水性分散液は、界面活性剤が溶解されてなる水性媒体(界面活性剤水溶液)中にワックスを添加し、加熱下に乳化攪拌を行い、少なくとも当該ワックスの酸価に相当するアルカリを添加して安定化させることにより調製することができる。ここに、乳化攪拌の際の加熱温度としては、ワックスの固体-液体転移温度以上、またはワックスの融点以上とされる。

【0021】なお、前記アルカリは、乳化攪拌処理を行う前から添加されていてもよい。また、ワックスの酸化を防止する観点から、前記界面活性剤水溶液として脱気処理したものを用い、窒素気流下または窒素雰囲気下で乳化攪拌処理を実施することが好ましい。さらに、安定した乳化分散液(水性分散液)を得る観点から、専用の乳化分散機を使用することが好ましい。

【0022】ワックス粒子の水性分散液を調製するためには、界面活性剤としては、ノニオン系の界面活性剤を挙げることができ、その使用量としては、ワックスの添加量100重量部に対して、通常1~20重量部とされ、好ましくは3~18重量部とされる。

【0023】ワックス粒子の水性分散液のpHは、安定した乳化分散液とする観点から、通常8.5~13、好ましくは9.0~12.5に調整される。水性分散液中におけるワックス粒子の濃度は、目的に応じて適宜調整することができ、通常10~30重量%とされ、好ましくは15~28重量%とされる。

【0024】水性分散液中におけるワックス粒子の平均

【0018】斯かるワックスの具体例(市販品)としては、下記表1に示すものを挙げることができる。

【0019】

【表1】

粒径(重量平均粒径)は、乳化処理条件によって適宜調整することができ、通常20~300nmとされ、ワックス粒子の乳化安定性を向上させる観点から、50~200nmであることが好ましく、更に好ましくは50~150nmとされる。

【0025】<バインダー粒子>ワックス粒子および着色剤粒子との熱融着に供されるバインダー粒子としては、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法、沈澱重合法、界面重合法などの重合法により調製される重合体粒子、合成樹脂(重合体)を粉碎処理して得られる粒子などを挙げることができる。これらのうち、乳化重合法により調製される重合体粒子が好ましい。

【0026】バインダー粒子を構成するバインダー樹脂のガラス転移温度(T_g)は、-10~120°Cの範囲にあることが好ましく、更に好ましくは0~90°Cとされる。また、当該バインダー樹脂の軟化点(T_s)は80~220°Cの範囲にあることが好ましい。

【0027】バインダー粒子を調製するために使用する単量体組成としては、ガラス転移温度(T_g)および軟化点(T_s)が、上記の好ましい範囲にあり、解離性基を有する構成単位を0.1~20重量%の割合で含有する重合体を構成できるものであれば特に限定されるものではない。

【0028】バインダー粒子を構成する重合体(バインダー樹脂)の分子量としては、重量平均分子量(M_w)が2,000~1,000,000であることが好ましく、更に好ましくは8,000~500,000とされる。また、バインダー樹脂の分子量分布としては、前記

重量平均分子量 (M_w) の数平均分子量 (M_n) に対する比 (M_w/M_n) が 1.5 ~ 100 であることが好ましく、更に好ましくは 1.8 ~ 50 とされる。

【0029】バインダー粒子を調製するために使用する重合性単量体としては、疎水性単量体を必須とする 1 種または 2 種以上の単量体を使用することができる。また、必要に応じて架橋性単量体を併用することができる。更に、後述する酸性極性基を有する単量体および塩基性極性基を有する単量体から選ばれた少なくとも 1 種の単量体を併用することができる。

【0030】(1) 疎水性単量体

必須成分の単量体成分である『疎水性単量体』としては、特に限定されるものではなく、従来公知の単量体を挙げることができる。具体的には、ビニル芳香族系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、モノオレフィン系単量体、ジオレフィン系単量体、ハロゲン化オレフィン系単量体等を例示することができ、これらは単独でまたは 2 種以上を組み合わせて使用することができる。

【0031】ビニル芳香族系単量体としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -メトキシスチレン、 p -フェニルスチレン、 p -クロロスチレン、 p -エチルスチレン、 p - n -ブチルスチレン、 p -tert-ブチルスチレン、 p - n -ヘキシルスチレン、 p - n -オクチルスチレン、 p - n -ノニルスチレン、 p - n -デシルスチレン、 p - n -ドデシルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、3,4-ジクロロスチレン等のスチレン系単量体およびその誘導体が挙げられる。

【0032】(メタ)アクリル酸エステル系単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、 β -ヒドロキシアクリル酸エチル、 γ -アミノアクリル酸プロピル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等が挙げられる。

【0033】ビニルエステル系単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等が挙げられる。ビニルエーテル系単量体としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル等が挙げられる。モノオレフィン系単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。ジオレフィン系単量体としては、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン等が挙げられる。

【0034】(2) 架橋性単量体

バインダー粒子の特性を改良するために併用される『架橋性単量体』の具体例としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジエチレングリコールメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリル等の不飽和結合を 2 個以上有するものを挙げることができる。

【0035】(3) 酸性極性基を有する単量体

『酸性極性基を有する単量体』としては、(i) カルボキシル基 ($-COOH$) を有する α , β -エチレン性不飽和化合物、および(ii) スルホン酸基 ($-SO_3H$) を有する α , β -エチレン性不飽和化合物を挙げることができる。

【0036】(i) カルボキシル基を有する α , β -エチレン性不飽和化合物の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、スマール酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノオクチルエステル、およびこれらの金属塩類(例えば Na 塩、 Zn 塩)を挙げることができる。

【0037】(ii) スルホン酸基を有する α , β -エチレン性不飽和化合物の具体例としては、スルホン化スチレン、スルホン化スチレンの Na 塩、アリルスルホコハク酸、アリルスルホコハク酸オクチル、アリルスルホコハク酸オクチルの Na 塩等を挙げることができる。

【0038】(4) 塩基性極性基を有する単量体

『塩基性極性基を有する単量体』としては、(i) 置換もしくは未置換のアミノ基または 4 級アンモニウム基を有する脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステル、(ii) (メタ)アクリル酸アミド、あるいは窒素原子(N)上で炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基でモノまたはジ置換された(メタ)アクリル酸アミド、(iii) 窒素原子(N)を環員として有する複素環基で置換されたビニール化合物、並びに(iv) N , N -ジアリル-アルキルアミン、 N , N -ジアリル-アルキルアミンの 4 級アンモニウム塩を挙げることができ、これらのうち、上記(i)の化合物が好ましい。また、上記(i)の化合物を得るための「置換もしくは未置換のアミノ基または 4 級アンモニウム基を有する脂肪族アルコール」の炭素数は 1 ~ 12 であることが好ましく、更に好ましくは 2 ~ 8、特に好ましくは 2 とされる。

【0039】(i) 置換もしくは未置換のアミノ基または 4 級アンモニウム基を有する脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステルの具体例としては、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレートの 4 級アンモニウム塩ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレートの 4 級アンモニウム塩ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレートの 4 級アンモニウム塩ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレートの 4 級アンモニウム塩、3-ジ

メチルアミノフェニルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウム塩等を挙げることができる。

【0040】(ii) (メタ)アクリル酸アミド、あるいは窒素原子(N)上で炭素原子数1~18のアルキル基でモノまたはジ置換された(メタ)アクリル酸アミドの具体例としては、アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N,N-ジブチルアクリルアミド、ピペリジルアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-オクタデシルアクリルアミド等を挙げることができる。

【0041】(iii) 窒素原子(N)を環員として有する複素環基で置換されたビニール化合物の具体例としては、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニル-N-メチルピリジニウムクロリド、ビニル-N-エチルピリジニウムクロリド等を挙げることができる。

【0042】(iv) N,N-ジアリル-アルキルアミンの具体例としては、N,N-ジアリルメチルアンモニウムクロリド、N,N-ジアリルエチルアンモニウムクロリド等を挙げることができる。

【0043】また、得られる重合体(バインダー粒子)の分子量を調整することを目的として、連鎖移動剤を用いることができ、かかる連鎖移動剤としては、オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン類を例示することができる。

【0044】バインダー粒子を得るために好適に使用される重合開始剤としては、水溶性のラジカル重合開始剤を挙げることができ、過硫酸塩(過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等)、アゾ系化合物(4,4'-アゾビス4-シアノ吉草酸およびその塩、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩等)、過酸化水素、ベンゾイルパーオキサイド等のパーオキサイド化合物等を例示することができる。さらに、上記のラジカル性重合開始剤は、還元剤と組み合わせてレドックス系開始剤とすることが可能である。レドックス系開始剤を用いることにより、重合活性が上昇し、重合温度の低下および重合時間の短縮化を図ることができる。

【0045】バインダー粒子を得るための重合温度は、重合開始剤の最低ラジカル生成温度以上であれば特に限定されないが、通常50~80℃の範囲とされる。また、常温開始の重合開始剤、例えば過酸化水素-還元剤(アスコルビン酸等)の組合せを用いることにより、室温またはそれに近い温度で重合することも可能である。

【0046】重合の際に用いることのできる界面活性剤としては、スルホン酸塩(ドデシルベンゼンゼンスルホン酸ナトリウム、アリールアルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウム、3,3-ジスルホンジフェニル尿素-4,4-ジアゾービス-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゼン-アゾ

ージメチルアニリン、2,2,5,5-テトラメチルトリフェニルメタン-4,4-ジアゾービス-β-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウムなど)、硫酸エステル塩(ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウムなど)、脂肪酸塩(オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウムなど)などが挙げられる。

【0047】<着色剤粒子>バインダー粒子およびワックス粒子との熱融着に供される着色剤粒子としては、無機顔料および有機顔料からなる粒子を挙げることができる。

【0048】着色剤粒子を構成する無機顔料としては、従来公知のものを全て使用することができる。ここに、黒色の無機顔料としては、ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック等のカーボンブラック、マグネタイト、フェライト等の磁性粉などを例示することができ、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。無機顔料からなる着色剤粒子の使用割合としては、バインダー100重量部に対して、通常2~20重量部とされる。

【0049】着色剤粒子を構成する有機顔料としては、従来公知のものを全て使用することができる。ここに、マゼンタまたはレッド用の顔料としては、C.I.ピグメントレッド2、C.I.ピグメントレッド3、C.I.ピグメントレッド5、C.I.ピグメントレッド6、C.I.ピグメントレッド7、C.I.ピグメントレッド15、C.I.ピグメントレッド16、C.I.ピグメントレッド48:1、C.I.ピグメントレッド53:1、C.I.ピグメントレッド57:1、C.I.ピグメントレッド122、C.I.ピグメントレッド123、C.I.ピグメントレッド139、C.I.ピグメントレッド144、C.I.ピグメントレッド149、C.I.ピグメントレッド166、C.I.ピグメントレッド177、C.I.ピグメントレッド178、C.I.ピグメントレッド222などを例示することができる。オレンジまたはイエロー用の顔料としては、C.I.ピグメントオレンジ31、C.I.ピグメントオレンジ43、C.I.ピグメントイエロー12、C.I.ピグメントイエロー13、C.I.ピグメントイエロー14、C.I.ピグメントイエロー15、C.I.ピグメントイエロー17、C.I.ピグメントイエロー93、C.I.ピグメントイエロー94、C.I.ピグメントイエロー138などを例示することができる。グリーンまたはシアン用の顔料としては、C.I.ピグメントブルー15、C.I.ピグメントブルー15:2、C.I.ピグメントブルー15:3、C.I.ピグ

メントブルー16、C. I. ピグメントブルー60、C. I. ピグメントグリーン7などを例示することができる。これらの有機顔料は、単独または2種以上を組み合わせて使用することができる。有機顔料からなる着色剤粒子の使用割合としては、バインダー100重量部に対して、通常2~20重量部とされる。

【0050】着色剤粒子は、シラン化合物、チタン化合物、アルミニウム化合物等からなる表面改質剤により表面処理されていることが好ましい。かかる表面改質剤としては、従来公知のものを全て使用することができる。

【0051】ここに、表面改質剤として用いられるシラン化合物としては、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、等のアルコキシシラン、ヘキサメチルジシロザン等のシリザン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレアドプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。また、チタン化合物としては、例えば、味の素(株)から「プレンアクト」の商品名で市販されているTTS、9S、38S、41B、46B、55、138S、238S等、日本曹達(株)製の市販品A-1、B-1、TOT、TST、TAA、TAT、TLA、TOG、TBSTA、A-10、TBT、B-2、B-4、B-7、B-10、TBSTA-400、TTS、TOA-30、TSDMA、TTAB、TTOP等が挙げられる。また、アルミニウム化合物としては、例えば、味の素(株)製の「プレンアクトAL-M」等が挙げられる。表面改質剤の使用割合としては、着色剤粒子100重量部に対して0.01~20重量部であることが好ましく、更に好ましくは1~15重量部とされる。

【0052】<凝集処理・融着処理>本発明のトナーは、水性媒体において、ワックス粒子と、バインダー粒子と、着色剤粒子とが、前記ワックス粒子を構成するワックスの溶融温度以下の温度で凝集処理されるとともに、前記バインダー粒子を構成する重合体(バインダー樹脂)のガラス転移点(T_g)より25°C以上高い温度で融着処理されて得られる点に特徴を有するものである。

【0053】凝集処理温度としては、前記ワックスの溶融温度より低いことが必要とされ、前記ワックスの溶融温度より5~40°C低いことが好ましく、前記ワックスの溶融温度より10~35°C低いことが特に好ましい。前記ワックスの溶融温度以下の温度で凝集処理されることにより、後述する実施例の結果からも明らかのように、トナー粒子の粒度分布をシャープにすることが可能

になる。

【0054】融着処理温度としては、前記バインダー樹脂のガラス転移温度(T_g)より25°C以上高いことが必要とされ、当該ガラス転移温度(T_g)より25~35°C高いことが好ましい。バインダー樹脂のガラス転移温度(T_g)より25°C以上高い温度で融着処理されることにより、バインダー樹脂同士の融着が促進され、トナー形状の均一化、又トナー粒子の機械的強度を向上させることができる。

【0055】<トナーの製造法(ワックスの導入法)>水性媒体中に分散された状態のワックス粒子をトナー粒子内に導入して、本発明のトナーを製造する方法としては、下記(1)~(3)の方法を挙げることができる。

【0056】(1)ワックス粒子の水性分散液と、バインダー粒子の水性分散液と、着色剤粒子の水性分散液とを所定の比率で混合し、前記ワックス粒子を構成するワックスの溶融温度以下の温度に加熱することにより、前記ワックス粒子、前記バインダー粒子および前記着色剤粒子を水性媒体中で凝集させ、次いで、得られる凝集体を、前記バインダー粒子を構成する重合体のガラス転移点(T_g)より25°C以上高い温度に加熱することにより熱融着させ、その後、室温まで冷却し、洗净・濾過を繰り返して精製を行った後、前記ガラス転移点(T_g)以下の温度で乾燥処理する方法。

【0057】(2)ワックス粒子の水性分散液と、バインダー粒子を得るための単量体混合物と、界面活性剤とを水相中に添加し、この系を攪拌しながら重合温度まで昇温させた後、ラジカル重合開始剤を添加して前記単量体混合物を共重合させることにより、ワックス粒子-バインダー粒子の水性分散液を調製する。このようにして得られた水性分散液(ワックス粒子-バインダー粒子の水性分散液)に、着色剤粒子の水性分散液を添加して混合し、前記ワックス粒子を構成するワックスの溶融温度以下の温度に加熱することにより、前記ワックス粒子、前記バインダー粒子および前記着色剤粒子を水性媒体中で凝集させ、次いで、得られる凝集体を、前記バインダー粒子を構成する重合体のガラス転移点(T_g)より25°C以上高い温度に加熱することにより熱融着させ、その後、室温まで冷却し、洗净・濾過を繰り返して精製を行った後、前記ガラス転移点(T_g)以下の温度で乾燥処理する方法。

【0058】(3)ワックス粒子の水性分散液と、着色剤粒子の水性分散液と、バインダー粒子を得るための単量体混合物と、界面活性剤とを水相中に添加し、この系を攪拌しながら重合温度まで昇温させた後、ラジカル重合開始剤を添加して前記単量体混合物を共重合させることにより、ワックス粒子-着色剤粒子-バインダー粒子の水性分散液を調製する。このようにして得られた水性分散液(ワックス粒子-着色剤粒子-バインダー粒子の水性分散液)を、前記ワックス粒子を構成するワックス

の溶融温度以下の温度に加熱することにより、前記ワックス粒子、前記バインダー粒子および前記着色剤粒子を水性媒体中で凝集させ、次いで、得られる凝集体を、前記バインダー粒子を構成する重合体のガラス転移点(T_g)より25°C以上高い温度に加熱することにより熱融着させ、その後、室温まで冷却し、洗浄・濾過を繰り返して精製を行った後、前記ガラス転移点(T_g)以下の温度で乾燥処理する方法。

【0059】本発明のトナーにおけるワックスの含有割合は、1～20重量%であることが好ましい。ワックスの含有割合が1重量%未満である場合には、定着時の離型性が低下し、オフセット又は感光体汚染等を引き起こす。一方、ワックスの含有割合が20重量%を超える場合には、トナーの流動性の低下、機械的強度の低下を引き起こし、安定した画像を提供できなくなる。

【0060】本発明のトナーにワックスが導入されていることは、透過型電子顕微鏡によりトナー一切片を直接観察すること、または、示差走査熱量計(DSC)により融点のピーク観察することにより容易に確認することができる。

【0061】本発明のトナーには、荷電制御剤など各種の内添剤および外添剤(後添加剤)が含有されていてもよい。ここに、荷電制御剤としては従来公知の正帯電性制御剤(ニグロシン系の電子供与性染料、ナフテン酸の金属塩、高級脂肪酸の金属塩、アルコキシル化アミン、第4級アンモニウム塩、アルキルアミド、金属錯体、顔料、フッ素処理活性剤等)、および負帯電性制御剤(電子受容性の有機錯体、塩素化パラフィン、塩素化ポリエステル、銅フタロシアニンのスルホニルアミン等)を全て使用することができる。なお、極性基を有する単量体を共重合させて、表面に極性基を有するバインダー粒子を調製する場合には、当該荷電制御剤を含有させる必要がない場合もある。ここに、『極性基』とは、カルボキシル基、スルホン酸基、アミノ基、アンモニウム塩基等、正負に問わず電荷を有する基をいうものとする。

【0062】外添剤としては、流動化剤、帯電制御剤および滑剤等の微粒子を例示することができる。ここに、流動化剤としては、無機微粉末、例えば疎水性シリカ、酸化チタン、アルミナおよびこれらの硫化物、窒化物および炭化ケイ素等が挙げられる。帯電制御剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリスチレン粉末、ポリメチルメタクリレート粉末およびポリエチレン微粒子等が挙げられる。滑剤としては、ステアリン酸のカドミウム塩、バリウム塩、ニッケル塩、コバルト塩、ストロンチウム塩、銅塩、マグネシウム塩、カルシウム塩等；オレイン酸の亜鉛塩、マンガン塩、鉄塩、コバルト塩、銅塩、鉛塩、マグネシウム塩；パルミチン酸の亜鉛塩、コバルト塩、銅塩、マグネシウム塩、ケイ素塩、カルシウム塩；リノール酸の亜鉛塩、コバルト塩、カルシウム塩；リノール酸の亜鉛塩、カドミウム塩；カプリル酸の鉛塩、

カプロン酸の鉛塩等の高級脂肪酸の金属塩を挙げることができる。

【0063】本発明のトナーの平均粒径(重量平均粒径)としては、通常3～20μmとされ、好ましくは4～15μmとされる。ここに、トナーの平均粒径は、「コールターマルチサイザ-II」(コールター社製)を用いて測定することができる。本発明のトナーは、キャリアと混合せずに一成分現像剤として使用してもよいが、キャリアと混合して二成分現像剤として使用することが好ましい。一成分現像剤を構成する本発明のトナーは、磁性粒子を含有しない非磁性トナー、磁性粒子を含有する磁性トナーの何れであってもよい。ここに、磁性粒子の粒径は0.1～5μm程度とされる。

【0064】二成分現像剤を構成するキャリアとしては、従来公知のキャリアを使用することができ、例えば鉄、フェライト、マグネタイト等の金属、それらの金属とアルミニウム、鉛等の金属との合金等の従来から公知の磁性粒子を用いることができる。特にLi₂O、MgO、MnOの少なくとも一種を含有するFe₂O₃からなる磁性粒子が好ましい。上記磁性粒子の体積平均粒径としては15～100μm、より好ましくは25～60μmのものがよい。

【0065】キャリアの体積平均粒径は、湿式分散機を備えたレーザ回折式粒度分布測定装置「ヘロス(HELLOS)」(シンパテク(SYMPATEC)社製)を用いて測定することができる。

【0066】キャリアは、オレフィン系樹脂、ステレン系樹脂、ステレン-アクリル系樹脂、シリコーン系樹脂、エステル系樹脂、フッ素含有重合体系樹脂等の公知の樹脂により前記磁性粒子の表面が被覆されてなることが好ましい。

【0067】キャリアの比抵抗は10⁵～10¹⁴Ω·cmであることが好ましい。比抵抗が過小である場合には電荷注入が起こる場合があり、一方、比抵抗が過大であると現像層の上面(現像剤の穂の先端)まで電荷が達しにくく現像性が低くなる。

【0068】キャリアの磁化は20～60emu/cm³であることが好ましく、更に好ましくは30～50emu/cm³とされる。この磁化が過小である場合には、当該キャリアが感光体の非現像部に付着する現象を起こしやすく、一方、この磁化が過大であると、柔らかく均一な現像層を現像スリーブ上に形成することが困難となる。

【0069】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0070】<ワックス粒子の水性分散液の調製例>

〔調製例(W-1)〕攪拌装置、温度センサー、窒素導入管及び冷却管を備えた1000mlの4頭コルベンに、表2に示す处方に従って、脱気された蒸留水500

m lと、ノニオン界面活性剤「ニューコール565C」(日本乳化剤社製)28.5 gと、「カルナウバワックスNo.1」(野田ワックス社製、融点:84°C)185.5 gとを仕込み、窒素気流下に攪拌を行いながら昇温させた。内容物の温度が85°Cになった時点で5Nの水酸化ナトリウム水溶液を添加し、95°Cまで昇温させ、当該温度で1時間攪拌を継続した。次いで、内容物を室温まで冷却することにより、pHが11.2、固形分濃度が26重量%の乳化分散液(ワックス粒子の水性分散液。以下、「ワックス分散液(W-1)」という。)を得た。このワックス分散液(W-1)中に分散されているワックス粒子の粒径を動的光散乱法粒度分析装置「ELS-800」(大塚電子工業社製)を用いて測定したところ、平均粒径は120 nmであった。

【0071】〔調製例(W-2)〕攪拌装置、温度センサー、窒素導入管及び冷却管を備えた1000m lの4頭コルベンに、表2に示す処方に従って、脱気された蒸

留水500m lと、ノニオン界面活性剤「ニューコール565C」(日本乳化剤社製)28.5 gと、「キャンデリアワックス(特)」(野田ワックス社製、融点:66°C)185.5 gとを仕込み、窒素気流下に攪拌を行いながら昇温させた。内容物の温度が65°Cになった時点で5Nの水酸化ナトリウム水溶液を添加し、75°Cまで昇温させ、当該温度で1時間攪拌を継続した。次いで、内容物を室温まで冷却することにより、pHが10.8、固形分濃度が26重量%の乳化分散液(ワックス粒子の水性分散液。以下、「ワックス分散液(W-2)」という。)を得た。このワックス分散液(W-2)中に分散されているワックス粒子の粒径を動的光散乱法粒度分析装置「ELS-800」(大塚電子工業社製)を用いて測定したところ、平均粒径は105 nmであった。

【0072】

【表2】

| ワックス分散液 | W-1 | W-2 |
|--------------------|-------|------|
| 蒸留水[m l] | 500 | 500 |
| ニューコール565C [g] | 28.5 | 28.5 |
| カルナウバワックスNo.1 [g] | 185.5 | - |
| キャンデリアワックス(特) [g] | - | - |
| キャンデリアワックスNo.1 [g] | - | - |
| 調製温度 [°C] | 95 | 75 |
| pH | 11.2 | 10.8 |
| 固形分濃度[重量%] | 26 | 26 |
| ワックス粒子の平均粒径 [nm] | 120 | 105 |

【0073】<着色剤粒子の水性分散液の調製例>着色剤粒子としてカーボンブラック「モーガルL」(キャボット社製)100 gと、ドデシル硫酸ナトリウム25 gとを蒸留水540m lに添加して十分攪拌した後、加圧型分散機「MINI-LAB」(ラニー社製)を用いて分散処理することにより、カーボンブラックの水性分散液(以下、「着色剤分散液(C)」という。)を得た。この着色剤分散液(C)中に分散されているカーボンブラックの粒径を動的光散乱法粒度分析装置「ELS-800」(大塚電子工業社製)を用いて測定したところ、平均粒径は82 nmであった。

【0074】<バインダー粒子の水性分散液の調製例>〔調製例(HP-1)〕攪拌装置、冷却管、温度センサーおよび窒素導入管を装着した1000m lの4頭コルベンに、表3に示す処方に従って、蒸留水480m lと、ドデシル硫酸ナトリウム0.6 gと、スチレン10.4 gと、n-ブチルアクリレート43.2 gと、メタクリル酸10.4 gとを仕込み、窒素気流下に攪拌を

行いながら昇温させた。内容物の温度が70°Cになった時点で、過硫酸カリウム(重合開始剤)2.1 gを120m lの蒸留水に溶解してなる開始剤水溶液を添加し、窒素気流下に70°Cで3時間攪拌を継続することにより重合を完結させた。次いで、内容物を室温まで冷却することにより、固形分濃度が21重量%の水性分散液(バインダー粒子の水性分散液以下、「バインダー分散液(HP-1)」という。)を得た。このバインダー分散液(HP-1)中に分散されているバインダー粒子の粒径を動的光散乱法粒度分析装置「ELS-800」(大塚電子工業社製)を用いて測定したところ、平均粒径は105 nmであった。また、当該バインダー粒子を構成する重合体(バインダー樹脂)の重量平均分子量(Mw)は258,000、数平均分子量(Mn)は102,800、比(Mw/Mn)の値は2.51、前記重合体のガラス転移温度(Tg)は58°Cであった。

【0075】〔調製例(LP-1)〕攪拌装置、冷却管、温度センサーおよび窒素導入管を装着した5000

m l の 4 頭コルベンに、表 3 に示す処方に従って、蒸留水 2400 m l と、ドデシル硫酸ナトリウム 2.8 g と、スチレン 620 g と、n-ブチルアクリレート 128 g と、メタクリル酸 52 g と、tert-ドデシルメルカプタン 27.4 g とを仕込み、窒素気流下に攪拌を行なながら昇温させた。内容物の温度が 70°C になった時点で、過硫酸カリウム（重合開始剤）11.2 g を 600 m l の蒸留水に溶解してなる開始剤水溶液を添加し、窒素気流下に 70°C で 3 時間攪拌を継続することにより重合を完結させた。次いで、内容物を室温まで冷却することにより、固形分濃度が 21 重量% の水性分散液（バインダー粒子の水性分散液。以下、「バインダー分散液（LP-1）」という。）を得た。このバインダー分散液（LP-1）中に分散されているバインダー粒子の粒径を動的光散乱法粒度分析装置「ELS-800」（大塚電子工業社製）を用いて測定したところ、平均粒径は 115 nm であった。また、当該バインダー粒子を構成する重合体（バインダー樹脂）の重量平均分子量（Mw）は 15,200、数平均分子量（Mn）は 6,500、比（Mw/Mn）の値は 2.34、前記重合体のガラス転移温度（Tg）は 55°C であった。

【0076】〔調製例（HP-2）〕攪拌装置、冷却管、温度センサーおよび窒素導入管を装着した 1000 m l の 4 頭コルベンに、表 3 に示す処方に従って、蒸留水 425 m l と、ドデシル硫酸ナトリウム 0.6 g と、ワックス分散液（W-1）61.5 g と、スチレン 106.4 g と、n-ブチルアクリレート 43.2 g と、メタクリル酸 10.4 g とを仕込み、窒素気流下に攪拌を行なながら昇温させた。内容物の温度が 70°C になった時点で、過硫酸カリウム（重合開始剤）2.1 g を 120 m l の蒸留水に溶解してなる開始剤水溶液を添加し、窒素気流下に 70°C で 3 時間攪拌を継続することにより重合を完結させた。次いで、内容物を室温まで冷却することにより、固形分濃度が 23 重量% の水性分散液（バインダー粒子の水性分散液。以下、「バインダー分散液（HP-2）」という。）を得た。このバインダー分散液（HP-2）中に分散されているバインダー粒子の粒径を動的光散乱法粒度分析装置「ELS-800」（大塚電子工業社製）を用いて測定したところ、平均粒径は 96 nm であった。また、当該バインダー粒子を構成する重合体（バインダー樹脂）の重量平均分子量（Mw）は 247,000、数平均分子量（Mn）は 98,800、比（Mw/Mn）の値は 2.5、前記重合体のガラス転移温度（Tg）は 59°C であった。

【0077】〔調製例（LP-2）〕攪拌装置、冷却管、温度センサーおよび窒素導入管を装着した 5000 m l の 4 頭コルベンに、表 3 に示す処方に従って、蒸留水 2124 m l と、ドデシル硫酸ナトリウム 2.8 g と、ワックス分散液（W-1）308 g と、スチレン 620 g と、n-ブチルアクリレート 128 g と、メタク

リル酸 52 g と、tert-ドデシルメルカプタン 27.4 g とを仕込み、窒素気流下に攪拌を行なながら昇温させた。内容物の温度が 70°C になった時点で、過硫酸カリウム（重合開始剤）11.2 g を 600 m l の蒸留水に溶解してなる開始剤水溶液を添加し、窒素気流下に 70°C で 3 時間攪拌を継続することにより重合を完結させた。次いで、内容物を室温まで冷却することにより、固形分濃度が 23 重量% の水性分散液（バインダー粒子の水性分散液。以下、「バインダー分散液（LP-2）」という。）を得た。このバインダー分散液（LP-2）中に分散されているバインダー粒子の粒径を動的光散乱法粒度分析装置「ELS-800」（大塚電子工業社製）を用いて測定したところ、平均粒径は 105 nm であった。また、当該バインダー粒子を構成する重合体（バインダー樹脂）の重量平均分子量（Mw）は 17,100、数平均分子量（Mn）は 6,950、比（Mw/Mn）の値は 2.46、前記重合体のガラス転移温度（Tg）は 54°C であった。

【0078】〔調製例（HP-3）〕ワックス分散液（W-1）に代えてワックス分散液（W-2）61.5 g を用いたこと以外は調製例（HP-2）と同様にして、固形分濃度が 23 重量% の水性分散液（バインダー粒子の水性分散液。以下、「バインダー分散液（HP-3）」という。）を得た。このバインダー分散液（HP-3）中に分散されているバインダー粒子の粒径を動的光散乱法粒度分析装置「ELS-800」（大塚電子工業社製）を用いて測定したところ、平均粒径は 98 nm であった。また、当該バインダー粒子を構成する重合体（バインダー樹脂）の重量平均分子量（Mw）は 239,000、数平均分子量（Mn）は 91,900、比（Mw/Mn）の値は 2.6、前記重合体のガラス転移温度（Tg）は 58°C であった。

【0079】〔調製例（LP-3）〕ワックス分散液（W-1）に代えてワックス分散液（W-2）308 g を用いたこと以外は調製例（LP-2）と同様にして、固形分濃度が 23 重量% の水性分散液（バインダー粒子の水性分散液。以下、「バインダー分散液（LP-3）」という。）を得た。このバインダー分散液（LP-3）中に分散されているバインダー粒子の粒径を動的光散乱法粒度分析装置「ELS-800」（大塚電子工業社製）を用いて測定したところ、平均粒径は 107 nm であった。また、当該バインダー粒子を構成する重合体（バインダー樹脂）の重量平均分子量（Mw）は 16,400、数平均分子量（Mn）は 7,010、比（Mw/Mn）の値は 2.34、前記重合体のガラス転移温度（Tg）は 53°C であった。

【0080】〔調製例（HP-4）〕攪拌装置、冷却管、温度センサーおよび窒素導入管を装着した 1000 m l の 4 頭コルベンに、表 3 に示す処方に従って、蒸留水 395 m l と、ドデシル硫酸ナトリウム 0.6 g と、

ワックス分散液 (W-1) 92.3 g と、ステレン106.4 g と、n-ブチルアクリレート43.2 g と、メタクリル酸10.4 g とを仕込み、窒素気流下に攪拌を行いながら昇温させた。内容物の温度が70℃になった時点で、過硫酸カリウム（重合開始剤）2.1 g を120mlの蒸留水に溶解してなる開始剤水溶液を添加し、窒素気流下に70℃で3時間攪拌を継続することにより重合を完結させた。次いで、内容物を室温まで冷却することにより、固体分濃度が24重量%の水性分散液（バインダー粒子の水性分散液。以下、「バインダー分散液（HP-4）」という。）を得た。このバインダー分散液（HP-4）中に分散されているバインダー粒子の粒径を動的光散乱法粒度分析装置「ELS-800」（大塚電子工業社製）を用いて測定したところ、平均粒径は93nmであった。また、当該バインダー粒子を構成する重合体（バインダー樹脂）の重量平均分子量（Mw）は252,000、数平均分子量（Mn）は92,900、比（Mw/Mn）の値は2.71、前記重合体のガラス転移温度（Tg）は59℃であった。

【0081】〔調製例（LP-4）〕攪拌装置、冷却管、温度センサーおよび窒素導入管を装着した5000mlの4頭コルベンに、表3に示す処方に従って、蒸留水1970mlと、ドデシル硫酸ナトリウム2.8gと、ワックス分散液（W-1）462gと、ステレン620gと、n-ブチルアクリレート128gと、メタクリル酸52gと、tert-ドデシルメルカプタン27.4gとを仕込み、窒素気流下に攪拌を行いながら昇温させた。内容物の温度が70℃になった時点で、過硫酸カリウム（重合開始剤）11.2g を600mlの蒸留水に溶解してなる開始剤水溶液を添加し、窒素気流下に70℃で3時間攪拌を継続することにより重合を完結させた。次いで、内容物を室温まで冷却することにより、固体分濃度が24重量%の水性分散液（バインダー粒子の水性分散液。以下、「バインダー分散液（LP-4）」という。）を得た。このバインダー分散液（LP-4）中に分散されているバインダー粒子の粒径を動的光散乱法粒度分析装置「ELS-800」（大塚電子工業社製）を用いて測定したところ、平均粒径は101nmであった。また、当該バインダー粒子を構成する重合体（バインダー樹脂）の重量平均分子量（Mw）は18,500、数平均分子量（Mn）は7,610、比（Mw/Mn）の値は2.43、前記重合体のガラス転移温度（Tg）は55℃であった。

【0082】〔調製例（HP-5）〕攪拌装置、冷却管、温度センサーおよび窒素導入管を装着した1000mlの4頭コルベンに、表3に示す処方に従って、蒸留水348mlと、ドデシル硫酸ナトリウム0.6gと、

ワックス分散液（W-1）61.5g と、着色剤分散液（C）77g と、ステレン106.4g と、n-ブチルアクリレート43.2g と、メタクリル酸10.4g とを仕込み、窒素気流下に攪拌を行いながら昇温させた。内容物の温度が70℃になった時点で、過硫酸カリウム（重合開始剤）2.1g を120mlの蒸留水に溶解してなる開始剤水溶液を添加し、窒素気流下に70℃で3時間攪拌を継続することにより重合を完結させた。次いで、内容物を室温まで冷却することにより、固体分濃度が24重量%の水性分散液（バインダー粒子の水性分散液。以下、「バインダー分散液（HP-5）」とい。）を得た。このバインダー分散液（HP-5）中に分散されているバインダー粒子の粒径を動的光散乱法粒度分析装置「ELS-800」（大塚電子工業社製）を用いて測定したところ、平均粒径は91nmであった。また、当該バインダー粒子を構成する重合体（バインダー樹脂）の重量平均分子量（Mw）は277,000、数平均分子量（Mn）は103,700、比（Mw/Mn）の値は2.67、前記重合体のガラス転移温度（Tg）は58℃であった。

【0083】〔調製例（LP-5）〕攪拌装置、冷却管、温度センサーおよび窒素導入管を装着した5000mlの4頭コルベンに、表3に示す処方に従って、蒸留水2124mlと、ドデシル硫酸ナトリウム2.8gと、ワックス分散液（W-1）308gと、着色剤分散液（C）410gと、ステレン620gと、n-ブチルアクリレート128gと、メタクリル酸52gと、tert-ドデシルメルカプタン27.4gとを仕込み、窒素気流下に攪拌を行いながら昇温させた。内容物の温度が70℃になった時点で、過硫酸カリウム（重合開始剤）11.2g を600mlの蒸留水に溶解してなる開始剤水溶液を添加し、窒素気流下に70℃で3時間攪拌を継続することにより重合を完結させた。次いで、内容物を室温まで冷却することにより、固体分濃度が24重量%の水性分散液（バインダー粒子の水性分散液。以下、「バインダー分散液（LP-5）」とい。）を得た。このバインダー分散液（LP-5）中に分散されているバインダー粒子の粒径を動的光散乱法粒度分析装置「ELS-800」（大塚電子工業社製）を用いて測定したところ、平均粒径は102nmであった。また、当該バインダー粒子を構成する重合体（バインダー樹脂）の重量平均分子量（Mw）は14,800、数平均分子量（Mn）は5,320、比（Mw/Mn）の値は2.78、前記重合体のガラス転移温度（Tg）は53℃であった。

【0084】

【表3】

| バインダー分散液 | HP-1 | LP-1 | HP-2 | LP-2 | HP-3 | LP-3 | HP-4 | LP-4 | HP-5 | LP-5 |
|-------------------------------------|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|---------------|
| 蒸留水 [m1] | 480 | 2400 | 425 | 2124 | 425 | 2124 | 395 | 1970 | 348 | 2124 |
| デシル硫酸ナトリウム [g] | 0.6 | 2.8 | 0.6 | 2.8 | 0.6 | 2.8 | 0.6 | 2.8 | 0.6 | 2.8 |
| ワックス分散液 (W-1) [g] | — | — | 61.5 | 308 | — | — | 92.3 | 462 | 61.5 | 308 |
| ワックス分散液 (W-2) [g] | — | — | — | — | 61.5 | 308 | — | — | — | — |
| 着色剤分散液 (C) [g] | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| スチレン [g] | 106.4 | 620 | 106.4 | 620 | 106.4 | 620 | 106.4 | 620 | 106.4 | 620 |
| n-ブチルアクリレート [g] | 43.2 | 128 | 43.2 | 128 | 43.2 | 128 | 43.2 | 128 | 43.2 | 128 |
| メタクリル酸 [g] | 10.4 | 52 | 10.4 | 52 | 10.4 | 52 | 10.4 | 52 | 10.4 | 52 |
| ヒードデシルメルカバタン [g] | — | 27.4 | — | 27.4 | — | 27.4 | — | 27.4 | — | 27.4 |
| 過塩酸カリウム (蒸留水) [m1] | 2.1 (120) | 11.2 (600) |
| 固形分濃度 [重量%] | 21 | 21 | 23 | 23 | 23 | 23 | 24 | 24 | 24 | 24 |
| 粒子の平均粒径 [nm] | 105 | 115 | 95 | 105 | 98 | 107 | 93 | 101 | 91 | 102 |
| 重合体の重量平均分子量 (M _w) | 258,000 | 15,200 | 247,000 | 17,100 | 239,000 | 16,400 | 252,000 | 18,500 | 217,000 | 14,800 |
| 重合体の数平均分子量 (M _n) | 102,800 | 6,500 | 98,800 | 6,950 | 91,900 | 7,010 | 92,900 | 7,610 | 103,700 | 5,320 |
| 比 (M _w /M _n) | 2.51 | 2.34 | 2.5 | 2.48 | 2.6 | 2.34 | 2.71 | 2.43 | 2.67 | 2.78 |
| 重合体のガラス転移温度 (T _g) | 58 °C | 55 °C | 59 °C | 54 °C | 58 °C | 53 °C | 59 °C | 55 °C | 58 °C | 53 °C |

【0085】<実施例1>攪拌装置、冷却管および温度センサーを装着した1000m1のセパラブルフラスコに、バインダー分散液 (HP-1) 47.6gと、バインダー分散液 (LP-1) 190.5gと、ワックス分散液 (W-1) 19.3gと、着色剤分散液 (C) 26.7gと、蒸留水252.5m1とを仕込んで混合攪拌した後、5Nの水酸化ナトリウム水溶液を添加して、この系のpHを9.5に調節した。さらに攪拌を行いながら、塩化ナトリウム50gを蒸留水200m1に溶解してなる塩化ナトリウム水溶液と、イソプロパノール7m1と、フッ素系ノニオン界面活性剤「フルオラード

F C-170C」(住友3M社製) 10mgを10m1の蒸留水に溶解してなる界面活性剤水溶液とを順次添加した。内容物の温度を70°Cに上昇させ、この温度条件下に3時間にわたる攪拌処理(ワックス粒子とバインダー粒子と着色剤粒子との凝集処理)を施した。次いで、内容物の温度を85°Cに上昇させ、この温度条件下で3時間にわたる攪拌処理(凝集体の融着処理)を施した。その後、内容物を室温に冷却し、5Nの水酸化ナトリウム水溶液を添加して、当該内容物のpHを13に調節した。次いで、固形分の濾過処理および蒸留水への再懸濁処理を繰り返し、その後、洗浄・乾燥することにより、

本発明のトナー（T-1）を得た。このトナー（T-1）の重量平均粒径（ d_{50} ）を「コールターマルチサイザ-II」（コールター社製）を用い測定したところ、 $d_{50}=6.62\mu\text{m}$ 、 $\text{CV}=19\%$ とシャープな粒度分布を有するものであった。また、トナー（T-1）中におけるワックスの存在は、示差走査熱量計「DSC-50」（島津製作所製）を用いて確認することができた。

【0086】<実施例2>攪拌装置、冷却管および温度センサーを装着した1000m1のセパラブルフラスコに、バインダー分散液（HP-2）47.8gと、バインダー分散液（LP-2）191.3gと、着色剤分散液（C）26.7gと、蒸留水270.8m1とを仕込んで混合攪拌した後、5Nの水酸化ナトリウム水溶液を添加して、この系のpHを9.5に調節した。さらに攪拌を行いながら、塩化ナトリウム50gを蒸留水200m1に溶解してなる塩化ナトリウム水溶液と、イソプロパノール77m1と、フッ素系ノニオン界面活性剤「フルオラードFC-170C」（住友3M社製）10mgを10m1の蒸留水に溶解してなる界面活性剤水溶液とを順次添加した。内容物の温度を70℃に上昇させ、この温度条件下に3時間にわたる攪拌処理（ワックス粒子とバインダー粒子と着色剤粒子との凝集処理）を施した。次いで、内容物の温度を85℃に上昇させ、この温度条件下で3時間にわたる攪拌処理（凝集体の融着処理）を施した。その後、内容物を室温に冷却し、5Nの水酸化ナトリウム水溶液を添加して、当該内容物のpHを13に調節した。次いで、固形分の濾過処理および蒸留水への再懸濁処理を繰り返し、その後、洗浄・乾燥することにより、本発明のトナー（T-2）を得た。このトナー（T-2）の重量平均粒径（ d_{50} ）を「コールターマルチサイザ-II」（コールター社製）を用い測定したところ、 $d_{50}=6.57\mu\text{m}$ 、 $\text{CV}=20\%$ とシャープな粒度分布を有するものであった。また、トナー（T-2）中におけるワックスの存在は、示差走査熱量計「DSC-50」（島津製作所製）を用いて確認することができた。

【0087】<実施例3>攪拌装置、冷却管および温度センサーを装着した1000m1のセパラブルフラスコに、バインダー分散液（HP-3）47.8gと、バインダー分散液（LP-3）191.3gと、着色剤分散液（C）26.7gと、蒸留水270.8m1とを仕込んで混合攪拌した後、5Nの水酸化ナトリウム水溶液を添加して、この系のpHを9.5に調節した。さらに攪拌を行いながら、塩化ナトリウム50gを蒸留水200m1に溶解してなる塩化ナトリウム水溶液と、イソプロパノール77m1と、フッ素系ノニオン界面活性剤「フルオラードFC-170C」（住友3M社製）10mgを10m1の蒸留水に溶解してなる界面活性剤水溶液とを順次添加した。内容物の温度を50℃に上昇させ、この温度条件下に3時間にわたる攪拌処理（ワックス粒子

とバインダー粒子と着色剤粒子との凝集処理）を施した。次いで、内容物の温度を85℃に上昇させ、この温度条件下で3時間にわたる攪拌処理（凝集体の融着処理）を施した。その後、内容物を室温に冷却し、5Nの水酸化ナトリウム水溶液を添加して、当該内容物のpHを13に調節した。次いで、固形分の濾過処理および蒸留水への再懸濁処理を繰り返し、その後、洗浄・乾燥することにより、本発明のトナー（T-3）を得た。このトナー（T-3）の重量平均粒径（ d_{50} ）を「コールターマルチサイザ-II」（コールター社製）を用い測定したところ、 $d_{50}=6.48\mu\text{m}$ 、 $\text{CV}=21\%$ とシャープな粒度分布を有するものであった。また、トナー（T-3）中におけるワックスの存在は、示差走査熱量計「DSC-50」（島津製作所製）を用いて確認することができた。

【0088】<実施例4>攪拌装置、冷却管および温度センサーを装着した1000m1のセパラブルフラスコに、バインダー分散液（HP-4）47.9gと、バインダー分散液（LP-4）191.7gと、着色剤分散液（C）26.7gと、蒸留水270.3m1とを仕込んで混合攪拌した後、5Nの水酸化ナトリウム水溶液を添加して、この系のpHを9.5に調節した。さらに攪拌を行いながら、塩化ナトリウム50gを蒸留水200m1に溶解してなる塩化ナトリウム水溶液と、イソプロパノール77m1と、フッ素系ノニオン界面活性剤「フルオラードFC-170C」（住友3M社製）10mgを10m1の蒸留水に溶解してなる界面活性剤水溶液とを順次添加した。内容物の温度を70℃に上昇させ、この温度条件下に3時間にわたる攪拌処理（ワックス粒子とバインダー粒子と着色剤粒子との凝集処理）を施した。次いで、内容物の温度を85℃に上昇させ、この温度条件下で3時間にわたる攪拌処理（凝集体の融着処理）を施した。その後、内容物を室温に冷却し、5Nの水酸化ナトリウム水溶液を添加して、当該内容物のpHを13に調節した。次いで、固形分の濾過処理および蒸留水への再懸濁処理を繰り返し、その後、洗浄・乾燥することにより、本発明のトナー（T-4）を得た。このトナー（T-4）の重量平均粒径（ d_{50} ）を「コールターマルチサイザ-II」（コールター社製）を用い測定したところ、 $d_{50}=6.71\mu\text{m}$ 、 $\text{CV}=24\%$ とシャープな粒度分布を有するものであった。また、トナー（T-4）中におけるワックスの存在は、示差走査熱量計「DSC-50」（島津製作所製）を用いて確認することができた。

【0089】<実施例5>攪拌装置、冷却管および温度センサーを装着した1000m1のセパラブルフラスコに、バインダー分散液（HP-5）49.2gと、バインダー分散液（LP-5）196.7gと、蒸留水290.7m1とを仕込んで混合攪拌した後、5Nの水酸化ナトリウム水溶液を添加して、この系のpHを9.5に

調節した。さらに攪拌を行いながら、塩化ナトリウム50gを蒸留水200mlに溶解してなる塩化ナトリウム水溶液と、イソプロパノール77mlと、フッ素系ノニオン界面活性剤「フルオラードFC-170C」（住友3M社製）10mgを10mlの蒸留水に溶解してなる界面活性剤水溶液とを順次添加した。内容物の温度を70℃に上昇させ、この温度条件下に3時間にわたる攪拌処理（ワックス粒子とバインダー粒子と着色剤粒子との凝集処理）を施した。次いで、内容物の温度を85℃に上昇させ、この温度条件下で3時間にわたる攪拌処理

（凝集体の融着処理）を施した。その後、内容物を室温に冷却し、5Nの水酸化ナトリウム水溶液を添加して、当該内容物のpHを13に調節した。次いで、固形分の濾過処理および蒸留水への再懸濁処理を繰り返し、その後、洗浄・乾燥することにより、本発明のトナー（T-5）を得た。このトナー（T-5）の重量平均粒径（ d_{50} ）を「コールターマルチサイザーII」（コールター社製）を用い測定したところ、 $d_{50}=6.92\mu\text{m}$ 、CV=35%であった。また、トナー（T-5）中におけるワックスの存在は、示差走査熱量計「DSC-50」（島津製作所製）を用いて確認することができた。

【0090】<比較例1>攪拌装置、冷却管および温度センサーを装着した1000mlのセパラブルフラスコに、バインダー分散液（HP-2）47.8gと、バインダー分散液（LP-2）191.3gと、着色剤分散液（C）26.7gと、蒸留水270.8mlとを仕込んで混合攪拌した後、5Nの水酸化ナトリウム水溶液を添加して、この系のpHを9.5に調節した。さらに攪拌を行いながら、塩化ナトリウム50gを蒸留水200mlに溶解してなる塩化ナトリウム水溶液と、イソプロパノール77mlと、フッ素系ノニオン界面活性剤「フルオラードFC-170C」（住友3M社製）10mgを10mlの蒸留水に溶解してなる界面活性剤水溶液とを順次添加した。内容物の温度を85℃に上昇させ、この温度条件下に3時間にわたる攪拌処理（ワックス粒子とバインダー粒子と着色剤粒子との凝集処理および凝集体の融着処理）を施した。次いで、内容物を室温に冷却

し、5Nの水酸化ナトリウム水溶液を添加して、当該内容物のpHを13に調節した。次いで、固形分の濾過処理および蒸留水への再懸濁処理を繰り返し、その後、洗浄・乾燥することにより、比較用のトナー（T-1）を得た。このトナー（T-1）の重量平均粒径（ d_{50} ）を「コールターマルチサイザーII」（コールター社製）を用い測定したところ、 $d_{50}=6.92\mu\text{m}$ 、CV=35%であった。また、トナー（T-1）中におけるワックスの存在は、示差走査熱量計「DSC-50」（島津製作所製）を用いて確認することができた。

【0091】<比較例2>攪拌装置、冷却管および温度センサーを装着した1000mlのセパラブルフラスコに、バインダー分散液（HP-4）47.9gと、バインダー分散液（LP-4）191.7gと、着色剤分散液（C）26.7gと、蒸留水270.3mlとを仕込んで混合攪拌した後、5Nの水酸化ナトリウム水溶液を添加して、この系のpHを9.5に調節した。さらに攪拌を行いながら、塩化ナトリウム50gを蒸留水200mlに溶解してなる塩化ナトリウム水溶液と、イソプロパノール77mlと、フッ素系ノニオン界面活性剤「フルオラードFC-170C」（住友3M社製）10mgを10mlの蒸留水に溶解してなる界面活性剤水溶液とを順次添加した。内容物の温度を85℃に上昇させ、この温度条件下に3時間にわたる攪拌処理（ワックス粒子とバインダー粒子と着色剤粒子との凝集処理および凝集体の融着処理）を施した。次いで、内容物を室温に冷却し、5Nの水酸化ナトリウム水溶液を添加して、当該内容物のpHを13に調節した。次いで、固形分の濾過処理および蒸留水への再懸濁処理を繰り返し、その後、洗浄・乾燥することにより、比較用のトナー（T-1）を得た。このトナー（T-1）の重量平均粒径（ d_{50} ）を「コールターマルチサイザーII」（コールター社製）を用い測定したところ、 $d_{50}=6.51\mu\text{m}$ 、CV=19%とシャープな粒度分布を有するものであった。また、トナー（T-5）中におけるワックスの存在は、示差走査熱量計「DSC-50」（島津製作所製）を用いて確認することができた。

【0092】

【表4】

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 比較例 1 | 比較例 2 |
|------------------------------|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| トナー | T-1 | T-2 | T-3 | T-4 | T-5 | t-1 | t-2 |
| バインダー分散液 | (HP-1) [g] | 47.6 | - | - | - | - | - |
| | (LP-1) [g] | 190.5 | - | - | - | - | - |
| | (HP-2) [g] | - | 47.8 | - | - | 47.8 | - |
| | (LP-2) [g] | - | 191.3 | - | - | 191.3 | - |
| | (HP-3) [g] | - | - | 47.8 | - | - | - |
| | (LP-3) [g] | - | - | 191.3 | - | - | - |
| | (HP-4) [g] | - | - | - | 47.9 | - | 47.9 |
| | (LP-4) [g] | - | - | - | 191.7 | - | 191.7 |
| | (HP-5) [g] | - | - | - | - | 49.2 | - |
| | (LP-5) [g] | - | - | - | - | 196.7 | - |
| ワックス分散液 (W-1) | 19.3 | - | - | - | - | - | - |
| 着色剤分散液 (C) [g] | 26.7 | 26.7 | 26.7 | 26.7 | - | 26.7 | 26.7 |
| 蒸留水 [ml] | 252.5 | 270.8 | 270.8 | 270.3 | 290.7 | 270.8 | 270.3 |
| 塩化ナトリウム (蒸留水) [ml] | 50 (200) | 50 (200) | 50 (200) | 50 (200) | 50 (200) | 50 (200) | 50 (200) |
| イソプロパノール [ml] | 77 | 77 | 77 | 77 | 77 | 77 | 77 |
| FC-170 (蒸留水) [mg] [ml] | 10 (10) | 10 (10) | 10 (10) | 10 (10) | 10 (10) | 10 (10) | 10 (10) |
| 凝集処理温度 [°C] | 70 | 70 | 50 | 70 | 70 | 85 | 85 |
| 熱処理温度 [°C] | 85 | 85 | 85 | 85 | 85 | 85 | 85 |
| 平均粒径 (d ₅₀) [μm] | 6.62 | 6.57 | 6.48 | 6.71 | 6.51 | 6.92 | 7.04 |
| CV (%) | 19 | 20 | 21 | 24 | 19 | 35 | 41 |

【0093】<現像剤の調製>実施例1～5および比較例1～2により製造されたトナーの各々5重量部と、樹脂被覆された鉄粉よりなるキャリア95重量部とを混合することにより二成分現像剤(現像剤1～5および比較現像剤1～2)を調製した。

【0094】<現像剤(トナー)の評価>上記のようにして得られた現像剤1～5および比較現像剤1～2の各々を用い、トナーリサイクルシステムを備えた電子写真複写機「U-BIX-4500」(コニカ(株)製)により、感光体上に形成された静電荷像の現像(トナー像の形成)工程、転写紙へのトナー像の転写工程、熱ローラ定着器(熱ローラの表層:ポリテトラフルオロエチレン「テフロン」(デュポン社製)、圧着ローラの表層:シリコーンゴム「KE-1300RTV」(信越化学工業(株)製)によるトナー像の定着工程を有する実写テストを2万回にわたりを行い、下記の項目について評価した。結果を下記表5に示す。

【0095】(1) 低温定着性(最低定着温度):熱ローラの温度を、100°Cから250°Cまで5°Cずつ段階的に上昇させて複写画像を形成し(定着線速度120mm/秒)、この複写画像のベタ黒部(定着トナー)をキムワイプによって摺擦し、十分な耐摺擦性を有する定着画像が得られたときの最低の設定温度(最低定着温度)を求めた。なお、使用した熱ローラ定着器は、シリコーンオイル供給機構を有しているものである。

【0096】(2) 耐オフセット性(オフセット発生温度):各設定温度において、複写画像(定着トナー像)の形成直後に白紙の転写紙を同様の条件下で熱ローラ定着器に送ってこれにトナー汚れが生ずるか否かを目視により観察し、トナー汚れが生じたときの最低の設定温度(オフセット発生温度)を求めた。

【0097】(3) 流動性(トナーの静かさ密度):2万回にわたる実写テストの初期および終期において、100メッシュの篩を通したトナー粒子を容積100ml

の容器内に疎充填して重量を測定することにより、静かさ密度を測定した。静かさ密度が大きいほど流動性に優れているといえる。

【0098】(4) 感光体表面へのトナーの一次付着量：2万回にわたる実写テストの初期および終期において、一次付着量（ベタ黒の電位が800Vの箇所における単位面積あたりのトナーの付着量）を測定した。

【0099】(5) 画像濃度：2万回にわたる実写テス

| 現像剤 | トナー | 最低定着温度 (°C) | オフセット発生温度 (°C) | 静かさ密度 [g/cc] | | 一次付着量 [mg/cm²] | | 画像濃度 | | 感光体汚染の有無 |
|--------|-----|----------------|-------------------|-----------------|------|-------------------|------|------|------|----------|
| | | | | 初期 | 終期 | 初期 | 終期 | 初期 | 終期 | |
| 現像剤1 | T-1 | 140 | 240以上 | 0.35 | 0.34 | 0.76 | 0.75 | 1.32 | 1.30 | なし |
| 現像剤2 | T-2 | 150 | 240以上 | 0.36 | 0.34 | 0.78 | 0.76 | 1.34 | 1.31 | なし |
| 現像剤3 | T-3 | 150 | 240以上 | 0.34 | 0.33 | 0.74 | 0.71 | 1.31 | 1.29 | なし |
| 現像剤4 | T-4 | 130 | 240以上 | 0.37 | 0.35 | 0.73 | 0.71 | 1.33 | 1.30 | なし |
| 現像剤5 | T-5 | 150 | 240以上 | 0.36 | 0.34 | 0.75 | 0.72 | 1.32 | 1.31 | なし |
| 比較現像剤1 | t-1 | 180 | 230以上 | 0.33 | 0.26 | 0.62 | 0.45 | 1.25 | 1.07 | あり |
| 比較現像剤2 | t-2 | 170 | 230以上 | 0.32 | 0.23 | 0.58 | 0.34 | 1.18 | 0.87 | あり |

【0102】

【発明の効果】(1) 本発明のトナーは、耐オフセット性および低温定着性に優れている。

(2) 本発明のトナーは、シャープな粒度分布を有している。

(3) 本発明のトナーは、キャリア、感光体、現像スリープなどに対する汚染性が少ない。

(4) 本発明のトナーは、流動性に優れている。

トの初期および終期において、「サクラデンシトメーター」（コニカ（株）製）を用いて測定した。

【0100】(6) 感光体汚染の有無：2万回にわたる実写テストの終了後、感光体表面を観察して、トナーによる汚染の有無を確認した。

【0101】

【表5】

(5) 本発明のトナーによれば、高画質の可視画像を長期にわたり安定して形成することができる。

(6) 本発明の製造法によれば、上記のような優れた特性を有するトナーを確実に製造することができる。

(7) 本発明の製造法によれば、粒度分布の制御が容易で、粒度分布がシャープな重合トナーを確実に製造することができる。

フロントページの続き

(72) 発明者 神山 幹夫
東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式
会社内

F ターム(参考) 2H005 AA06 AB03 AB06 CA14 EA03
EA05 EA07 EA10

TONER AND ITS PRODUCTION

Patent Number: JP2000098654

Publication date: 2000-04-07

Inventor(s): HAYASHI KENJI;; KITANI TOMOE;; KAMIYAMA MIKIO

Applicant(s): KONICA CORP

Requested Patent: JP2000098654

Application Number: JP19980271469 19980925

Priority Number(s):

IPC Classification: G03G9/08; G03G9/087

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polymerized toner having a good release property and sharp grain size distribution and to obtain a method for producing the toner.

SOLUTION: This toner is produced by aggregating specified wax particles, binder particles and coloring agent particles in an aq. medium and fusing them with each other by heating. The particles are aggregated at a temp. lower than the melting temp. of the wax which constitutes the wax particles, and then fused at a temp. higher by ≥ 25 deg.C than the glass transition temp. of the polymer which constitutes the binder particles. The method for producing the toner includes processes of mixing an aq. dispersion liquid of wax particles, aq. dispersion liquid of binder particles and aq. dispersion liquid of coloring agent particles, aggregating the wax particles, binder particles and coloring agent particles in the aq. medium at a temp. lower than the melting point of the wax., and fusing the obtd. aggregates at a temp. higher by ≥ 25 deg.C than the glass transition temp. of the polymer which constitutes the binder particles.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-098654
(43)Date of publication of application : 07.04.2000

(51)Int.CI. G03G 9/08
G03G 9/087

(21)Application number : 10-271469 (71)Applicant : KONICA CORP
(22)Date of filing : 25.09.1998 (72)Inventor : HAYASHI KENJI
KITANI TOMOE
KAMIYAMA MIKIO

(54) TONER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polymerized toner having a good release property and sharp grain size distribution and to obtain a method for producing the toner.

SOLUTION: This toner is produced by aggregating specified wax particles, binder particles and coloring agent particles in an aq. medium and fusing them with each other by heating. The particles are aggregated at a temp. lower than the melting temp. of the wax which constitutes the wax particles, and then fused at a temp. higher by $\geq 25^\circ$ C than the glass transition temp. of the polymer which constitutes the binder particles. The method for producing the toner includes processes of mixing an aq. dispersion liquid of wax particles, aq. dispersion liquid of binder particles and aq. dispersion liquid of coloring agent particles, aggregating the wax particles, binder particles and coloring agent particles in the aq. medium at a temp. lower than the melting point of the wax., and fusing the obtd. aggregates at a temp. higher by $\geq 25^\circ$ C than the glass transition temp. of the polymer which constitutes the binder particles.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A wax particle, a binder particle, and a coloring agent particle are made to condense in a water medium. It is the toner for electrostatic-charge image development which comes to carry out heat weld of the floc obtained. The aforementioned wax particle contains an ester component at 20% of the weight or more of a rate. It is prepared by carrying out emulsification distribution of the wax whose penetration is four or less into a water medium. The toner characterized by carrying out weld processing and being obtained at temperature higher 25 degrees C or more than the glass transition point of the polymer which constitutes the aforementioned binder particle after a coagulation treatment is carried out at the temperature below the melting temperature of the aforementioned wax.

[Claim 2] The toner according to claim 1 characterized by being in the range whose melting temperature of the wax which constitutes a wax particle is 60-110 degrees C.

[Claim 3] The toner according to claim 1 or 2 characterized by being in the range whose mean particle diameter of a wax particle is 50-150nm.

[Claim 4] A toner given in any of the claim 1 characterized by the content rate of a wax being 1 - 20 % of the weight, or a claim 3 they are.

[Claim 5] The method for manufacturing a toner given in any of the claim 1 or claim 4 characterized by providing the following they are. Water dispersion liquid of a wax particle. Water dispersion liquid of a binder particle. The process which mixes the water dispersion liquid of a coloring agent particle, carries out the coagulation treatment of the aforementioned wax particle, the aforementioned binder particle, and the aforementioned coloring agent particle at the temperature below the melting temperature of the aforementioned wax into a water medium, and carries out weld processing of the floc obtained at temperature higher 25 degrees C or more than the glass transition point of the polymer which constitutes the aforementioned binder particle.

[Claim 6] The manufacturing method of the toner according to claim 5 characterized by pH of the water dispersion liquid of a wax particle being in the range of 8.5-13.

[Claim 7] The method for manufacturing a toner given in any of the claim 1 or claim 4 characterized by providing the following they are. Water dispersion liquid of the wax particle-binder particle which is made to carry out the emulsion polymerization of the monomer of radical polymerization nature, and is obtained under existence of a wax particle. The process which mixes the water dispersion liquid of a coloring agent particle, carries out the coagulation treatment of the aforementioned wax particle, the aforementioned binder particle, and the aforementioned coloring agent particle at the temperature below the melting temperature of the aforementioned wax into a water medium, and carries out weld processing of the floc obtained at temperature higher 25 degrees C or more than the glass transition point of the polymer which constitutes the aforementioned binder particle.

[Claim 8] By carrying out the emulsion polymerization of the monomer of radical polymerization nature to the bottom of existence of a wax particle and a coloring agent particle The water dispersion liquid of a wax particle-coloring agent particle-binder particle are prepared. The coagulation treatment of the aforementioned wax particle, the aforementioned binder particle, and the aforementioned coloring agent particle is carried out at the temperature below the melting temperature of the aforementioned wax into a water medium. The manufacturing method of the toner characterized by including the process which carries out weld processing of the floc obtained at temperature higher 25 degrees C or more than the glass transition point of the polymer which constitutes the aforementioned binder particle.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the toner for developing the electrostatic latent image in the image formation methods, such as a xerography, electrostatic print processes, and an electrostatic recording method, and its manufacturing method.

[0002]

[Description of the Prior Art] The method of going via an electrostatic latent image like a xerography, electrostatic print processes, and an electrostatic recording method as a method of forming a visible image from image information is used widely. In an example of the image formation process by the xerography, subsequently to a transfer paper, this electrostatic-charge image is developed by the developer containing a toner, a toner image is formed, this toner image is imprinted, an electrostatic-charge image is formed of electrification and exposure on a photo conductor, and a visible image is formed [it is established and].

[0003] In the fixing process of such an image formation process, forming a fixing picture by the heat roller fixing assembly is performed widely. in appropriate fixing it is alike and according to a heat roller fixing assembly, it is easy to generate the so-called offset development that a part of melting toner carries out transition adhesion on the front face of a heat roller, it re-transfers to the transfer paper to which this is sent at a degree, and soils a picture Moreover, development of the toner which can be established is further desired rather than the conventional thing strongly at low temperature from the request of the miniaturization of the copying machine in recently, low-power-izing, etc. for this reason, the range (fixing adaptation temperature region) of the minimum temperature (the minimum fixing temperature) which can be established as a toner, and the maximum temperature which an offset phenomenon does not generate -- latus -- things are desirable Giving a mold-release characteristic to the toner concerned itself is performed by making a toner contain a wax (release agent) as a means for preventing generating of an offset phenomenon conventionally.

[0004] On the other hand, it replaces with the conventional method of kneading / grinding as the manufacture method of a toner, and the manufacturing method by polymerization methods, such as an emulsion-polymerization method and a suspension-polymerization method, is proposed (for example, refer to JP,63-186253,A, JP,63-232749,A, JP,4-51251,A, JP,6-329947,A, JP,9-50149,A, and JP,9-146295,A).

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] it is alike, and when [appropriate] manufacturing a toner by the polymerization method, it becomes difficult to adjust the particle size distribution of a toner particle in connection with the addition of a wax (release agent) increasing, and the toner particle obtained does not have sharp particle size distribution For this reason, while having a good mold-release characteristic (offset-proof nature), development of a polymerization toner with sharp particle size distribution is desired.

[0006] this invention is made based on the above situations. The 1st purpose of this invention has a good mold-release characteristic, and is to offer the polymerization toner excellent in offset-proof nature and low-temperature fixing nature. The 2nd purpose of this invention is to offer the polymerization toner which has sharp particle size distribution. The 3rd purpose of this invention has the stain resistance to a carrier, a photo conductor, a development sleeve, etc. in offering a few polymerization toner. The 4th purpose of this invention is to offer a fluid good polymerization toner. The 5th purpose of this invention is to offer the polymerization toner which is stabilized and can form a high-definition visible image over a long period of time. The 6th purpose of this invention is to offer the method that the toner which has the above outstanding properties can be manufactured certainly. Control of particle size distribution is easy for the 7th purpose of this invention, and is to offer the method that a polymerization toner with sharp particle size distribution can be manufactured certainly.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The toner of this invention makes a wax particle, a binder particle, and a coloring agent particle condense in an aquosity medium. It is the toner for electrostatic-charge image development which comes to carry out heat weld of the floc obtained. The aforementioned wax particle contains an ester component at 20% of the weight or more of a rate. After being prepared by carrying out emulsification distribution of the wax whose penetration is four or less into an aquosity medium and carrying out a coagulation treatment at the temperature below the melting temperature of the aforementioned wax, it is characterized by carrying out weld processing and being obtained at temperature higher 25 degrees C or more than the glass transition point of the polymer which constitutes the aforementioned binder particle.

[0008] In the toner of this invention, the following gestalt is desirable.

(1) Be in the range whose melting temperature (melting point) of the wax which constitutes a wax particle is 60-110 degrees C.

(2) Be in the range whose mean particle diameter of a wax particle is 50-150nm.

(3) The content rate of a wax should be 1 - 20 % of the weight.

[0009] The manufacturing method of this invention is a method of manufacturing the above-mentioned toner (toner of this invention). The aquosity dispersion liquid of a wax particle, The aquosity dispersion liquid of a binder particle and the aquosity dispersion liquid of a coloring agent particle are mixed. The coagulation treatment of the aforementioned wax particle, the aforementioned binder particle, and the aforementioned coloring agent particle is carried out at the temperature below the melting temperature of the aforementioned wax into an aquosity medium. It is characterized by including the process which carries out weld processing of the floc obtained at temperature higher 25 degrees C or more than the glass transition point of the polymer which constitutes the aforementioned binder particle. It is desirable that pH of the aquosity dispersion liquid of a wax particle is in the range of 8.5-13 here.

[0010] Moreover, the aquosity dispersion liquid of the wax particle-binder particle which the manufacturing method of this invention is a method of manufacturing the above-mentioned toner (toner of this invention), and is made to carry out the emulsion polymerization of the monomer of radical polymerization nature, and is obtained under existence of a wax particle, The aquosity dispersion liquid of a coloring agent particle are mixed. the aforementioned wax particle, the aforementioned binder particle, and the aforementioned coloring agent particle A coagulation treatment is carried out at the temperature below the melting temperature of the aforementioned wax into an aquosity medium, and it is characterized by including the process which carries out weld processing at temperature higher 25 degrees C or more than the glass transition point of the polymer which constitutes the aforementioned binder particle for the floc obtained.

[0011] Moreover, by the manufacturing method of this invention being a method of manufacturing the above-mentioned toner (toner of this invention), and carrying out the emulsion polymerization of the monomer of radical polymerization nature to the bottom of existence of a wax particle and a coloring agent particle The aquosity dispersion liquid of a wax particle-coloring agent particle-binder particle are prepared. The coagulation treatment of the aforementioned wax particle, the aforementioned binder particle, and the aforementioned coloring agent particle is carried out at the temperature below the melting temperature of the aforementioned wax into an aquosity medium. It is characterized by including the process which carries out weld processing of the floc obtained at temperature higher 25 degrees C or more than the glass transition point of the polymer which constitutes the aforementioned binder particle.

[0012] In the manufacturing method of this invention, it is desirable to carry out a coagulation treatment at 5-40-degree-C low temperature, and especially the thing done for a coagulation treatment at 10-35-degree-C low temperature from the melting temperature of the aforementioned wax is more desirable than the melting temperature of the aforementioned wax.

[0013]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, this invention is explained in detail.

A wax particle, a binder particle, and a coloring agent particle are made to condense in an aquosity medium, it is the toner for electrostatic-charge image development which comes to carry out heat weld of the floc obtained, the aforementioned wax particle contains an ester component at 20% of the weight or more of a rate, and the toner of a <toner> this invention consists of waxes whose penetration is four or less.

[0014] The wax particle with which the heat weld with a <wax particle> binder particle and a coloring agent particle is presented contains an ester component at 20% of the weight or more of a rate, and consists of waxes whose penetration is four or less. As an ester component, the ester of the partial saponification object of fatty acid ester, the ethylene glycol ester of a montanoic acid, and the ethylene glycol ester of a montanoic acid, the glycerol-tree 1, a 2-hydroxy SUTEO rate, a unsaturated alcohol, and an unsaturation acid etc. can be illustrated here.

[0015] When the wax which constitutes a wax particle contains an ester component at 20% of the weight or more of a

rate, the melting point as a wax falls and low temperature-ization of the minimum fixing temperature is attained as a toner.

[0016] Moreover, when the penetration of the wax concerned is four or less, as a toner, a mechanical strength increases and it becomes possible to raise the stability of a developer.

[0017] Moreover, it is desirable that it is in the range whose melting temperature (melting point) of the wax which constitutes a wax particle is 60-110 degrees C. When this melting point is too low, it becomes impossible to offer the picture by which the preservation stability of a toner was fallen and stabilized. On the other hand, when this melting point is too high, the minimum fixing temperature rises and the picture by which photo conductor contamination etc. was occurred and stabilized cannot be offered.

[0018] As an example (commercial elegance) of this wax, what is shown in the following table 1 can be mentioned.

[0019]

[Table 1]

| 商品名 | 製造元 | エステル成分 | | 針入度 | 融点 (℃) |
|-----------------|---------------|------------------------------------|---------------|------|-----------|
| | | 種類 | 含有割合 (重量%) | | |
| カルナウワックスNo. 1 | 野田ワックス社 | 脂肪酸エステル | 80 ~ 85 | 1 以下 | 84 |
| キャンデリラワックス(特) | 野田ワックス社 | 脂肪酸エステル | 24 ~ 30 | 1 | 68 |
| キャンデリラワックスNo. 1 | 野田ワックス社 | 脂肪酸エステル | 24 ~ 30 | 2 | 64 |
| キャンデリラワックスNo. 2 | 野田ワックス社 | 脂肪酸エステル | 24 ~ 30 | 2 | 64 |
| ヘキストワックスE | ヘキスト ジャパン社 | モンタン酸のエチレン グリコールエステル | 50 以上 | 1 | 78 |
| ヘキストワックスOP | ヘキスト ジャパン社 | モンタン酸のエチレン グリコールエステルの 部分ケン化物 | 50 以上 | 1 | 79 |
| 花王ワックス85P | 花王社 | グリセリンートリー 1, 2-ヒドロキシ ステオレート | 80 以上 | 2 | 83 |
| ホホバ固体ロウ | 野田ワックス社 | 不飽和アルコールと不 飽和酸とのエステル | 97 | 2 | 68~78 |

[0020] A wax particle is used in the state (water dispersion liquid) where it distributed in the water medium. The water dispersion liquid of a wax particle can add a wax in the water medium (surfactant solution) to which it comes to dissolve a surfactant, can perform emulsification stirring to the bottom of heating, and can prepare it by adding and stabilizing the alkali which is equivalent to the acid number of the wax concerned at least. As heating temperature in the case of emulsification stirring here, it is carried out to more than the solid-state-liquid transition temperature of a wax, or beyond the melting point of a wax.

[0021] In addition, the aforementioned alkali performs emulsification stirring processing and front shell addition may be carried out. Moreover, it is desirable to carry out emulsification stirring processing under a nitrogen air current or nitrogen-gas-atmosphere mind from a viewpoint which prevents oxidization of a wax using what carried out deaeration processing as the aforementioned surfactant solution. Furthermore, it is desirable to use the emulsification disperser of a viewpoint to the exclusive use which obtains stable emulsification dispersion liquid (water dispersion liquid).

[0022] As a surfactant used in order to prepare the water dispersion liquid of a wax particle, the surfactant of a Nonion system can be mentioned, and it usually considers as 1 - 20 weight section to the addition 100 weight section of a wax as the amount used, and considers as 3 - 18 weight section preferably.

[0023] from a viewpoint made into the emulsification dispersion liquid stabilized by pH of the water dispersion liquid of a wax particle -- usually -- 8.5-13 -- it is preferably adjusted to 9.0-12.5 The concentration of the wax particle in water dispersion liquid can be suitably adjusted according to the purpose, is usually made into 10 - 30 % of the weight, and is preferably made into 15 - 28 % of the weight.

[0024] Emulsification conditions can adjust suitably the mean particle diameter (weighted-mean particle size) of the wax particle in water dispersion liquid, it is usually referred to as 20-300nm, and to be 50-200nm is set to 50-150nm desirable still more preferably from a viewpoint which raises the emulsion stability of a wax particle.

[0025] As a binder particle with which the heat weld with a <binder particle> wax particle and a coloring agent particle is presented, the polymer particle prepared by polymerization methods, such as an emulsion-polymerization method, a

suspension-polymerization method, a distributed polymerization method, a sedimentation polymerization method, and interfacial polymerization, the particle obtained by carrying out trituration processing of the synthetic resin (polymer) can be mentioned. The polymer particle prepared by the emulsion-polymerization method is [among these] desirable. [0026] It is made into 0-90 degrees C desirable still more preferably for the glass transition temperature (Tg) of the binder resin which constitutes a binder particle to be in the range of -10-120 degrees C. Moreover, as for the softening temperature (Ts) of the binder resin concerned, it is desirable that it is in the range of 80-220 degrees C.

[0027] As monomer composition used in order to prepare a binder particle, it is in the above-mentioned desirable range, and a glass transition temperature (Tg) and softening temperature (Ts) will not be limited, especially if the polymer which contains the composition unit which has a dissociative machine at 0.1 - 20% of the weight of a rate can be constituted.

[0028] As molecular weight of the polymer (binder resin) which constitutes a binder particle, it is set to 8,000-500,000 desirable still more preferably for weight average molecular weight (Mw) to be 2,000-1,000,000. Moreover, it is set to 1.8-50 desirable still more preferably for the ratios (Mw/Mn) to the number average molecular weight (Mn) of the aforementioned weight average molecular weight (Mw) to be 1.5-100 as molecular weight distribution of a binder resin.

[0029] As a polymerization nature monomer used in order to prepare a binder particle, one sort or two sorts or more of monomers which make a hydrophobic monomer indispensable can be used. Moreover, a cross-linking monomer can be used together if needed. Furthermore, it is desirable to use together at least one sort of monomers chosen from the monomer which has the monomer which has the acid polar group mentioned later, and a basic polar group.

[0030] (1) Especially as a "hydrophobic monomer" which is the monomer component of a hydrophobic monomer indispensable component, it is not limited and a well-known monomer can be mentioned conventionally. Specifically, a vinyl aromatic system monomer, an acrylic-ester (meta) system monomer, a vinyl-ester system monomer, a vinyl ether system monomer, a monoolefin system monomer, a diolefin system monomer, a halogenation olefin system monomer, etc. can be illustrated, and these are independent or can be used combining two or more sorts.

[0031] As a vinyl aromatic system monomer, for example Styrene, o-methyl styrene, m-methyl styrene, p-methyl styrene, p-methoxy styrene, p-phenyl styrene, p-chloro styrene, p-ethyl styrene, p-n-butyl styrene, p-tert-butyl styrene, p-n-hexyl styrene, Styrene system monomers, such as p-n-octyl styrene, p-n-nonyl styrene, p-n-desyl styrene, p-n-dodecyl styrene, 2, 4-dimethyl styrene, 3, and 4-dichloro styrene, and the derivative of those are mentioned.

[0032] (Meta) As an acrylic-ester system monomer, a methyl acrylate, an ethyl acrylate, a butyl acrylate, acrylic-acid-2-ethylhexyl, acrylic-acid cyclohexyl, an acrylic-acid phenyl, a methyl methacrylate, an ethyl methacrylate, methacrylic-acid butyl, a methacrylic-acid hexyl, methacrylic-acid-2-ethylhexyl, a beta-hydroxy ethyl acrylate, a gamma-amino acrylic-acid propyl, stearyl methacrylate, dimethylaminoethyl methacrylate, a methacrylic-acid diethylaminoethyl, etc. are mentioned.

[0033] As a vinyl-ester system monomer, vinyl acetate, a propionic-acid vinyl, a BENZOE acid vinyl, etc. are mentioned. As a vinyl ether system monomer, a vinyl methyl ether, vinyl ethyl ether, the vinyl isobutyl ether, a vinyl phenyl ether, etc. are mentioned. As a monoolefin system monomer, ethylene, a propylene, an isobutylene, 1-butene, 1-pentene, 4-methyl-1-pentene, etc. are mentioned. A butadiene, an isoprene, a chloroprene, etc. are mentioned as a diolefin system monomer.

[0034] (2) As an example of the "cross-linking monomer" used together in order to improve the property of a cross-linking monomer binder particle, what has two or more unsaturated bonds, such as a divinylbenzene, divinyl naphthalene, the divinyl ether, diethylene-glycol methacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, polyethylene glycol dimethacrylate, and a diallyl phthalate, can be mentioned.

[0035] (3) alpha which has alpha which has the (i) carboxyl group (-COOH), beta-ethylene nature unsaturated compound, and the (ii) sulfonic group (-SO₃ H) as a monomer "the monomer which has an acid polar group" which has an acid polar group, and beta-ethylene nature unsaturated compound can be mentioned.

[0036] (i) As an example of alpha which has a carboxyl group, and beta-ethylene nature unsaturated compound, an acrylic acid, a methacrylic acid, boletic acid, a maleic acid, an itaconic acid, a cinnamic acid, maleic-acid monobutyl ester, maleic-acid monochrome octyl ester, and these metal salts (for example, Na salt, Zn salt) can be mentioned.

[0037] (ii) As an example of alpha which has a sulfonic group, and beta-ethylene nature unsaturated compound, Na salt of Na salt of sulfonation styrene and sulfonation styrene, an allyl-compound sulfo succinic acid, an allyl-compound sulfo succinic-acid octyl, and an allyl-compound sulfo succinic-acid octyl etc. can be mentioned.

[0038] (4) As a monomer "the monomer which has a basic polar group" which has a basic polar group (i) The acrylic ester of fatty alcohol which has the amino group or the 4th class ammonium which is not replaced [substitution or] (meta), (ii) (meta) On an acrylic-acid amide or a nitrogen atom (N), by the alkyl group of the carbon atomic numbers 1-18 Monochrome or the acrylic-acid (meta) amide by which JI substitution was carried out, (iii) The vinyl compound

replaced with the heterocycle machine which has a nitrogen atom (N) as a ring member, And the quarternary ammonium salt of a (iv) N and N-diaryl-alkylamine, N, and N-diaryl-alkylamine can be mentioned, and the compound of the above (i) is [among these] desirable. moreover, the carbon numbers of "the fatty alcohol which has the amino group or the 4th class ammonium which is not replaced [substitution or]" for obtaining the compound of the above (i) are 1-12 -- desirable -- further -- desirable -- 2-8 -- it is especially referred to as 2 preferably

[0039] (i) as an example of the acrylic ester (meta) of fatty alcohol which has the amino group or the 4th class ammonium which is not replaced [substitution or] Dimethylamino ethyl acrylate, the quarternary-ammonium-salt dimethylaminoethyl methacrylate of dimethylamino ethyl acrylate, The quarternary-ammonium-salt diethylamino ethyl acrylate of dimethylaminoethyl methacrylate, The quarternary-ammonium-salt diethylamino ethyl methacrylate of diethylamino ethyl acrylate, The quarternary ammonium salt of diethylamino ethyl methacrylate, 3-dimethylamino phenyl acrylate, a 2-hydroxy-3-metacryloxy propyl trimethylammonium salt, etc. can be mentioned.

[0040] (ii) (meta) As an example of monochrome or the acrylic-acid (meta) amide by which JI substitution was carried out, acrylamide, N-butyl acrylamide, N, and N-dibutyl acrylamide, piperidyl acrylamide, methacrylamide, N-butyl methacrylamide, N, and N-dimethyl acrylamide, N-octadecyl acrylamide, etc. can be mentioned by the alkyl group of the carbon atomic numbers 1-18 on an acrylic-acid amide or a nitrogen atom (N).

[0041] (iii) As an example of the vinyl compound replaced with the heterocycle machine which has a nitrogen atom (N) as a ring member, a vinylpyridine, a vinyl pyrrolidone, vinyl-N-methyl pyridinium chloride, vinyl-N-ethyl pyridinium chloride, etc. can be mentioned.

[0042] (iv) As an example of an N and N-diaryl-alkylamine, N and N-diaryl methylammonium chloride, N, and N-diaryl ethylammonium chloride etc. can be mentioned.

[0043] Moreover, a chain transfer agent can be used for the purpose of adjusting the molecular weight of the polymer (binder particle) obtained, and mercaptans, such as an octyl mercaptan, a dodecyl mercaptan, and a tert-dodecyl mercaptan, can be illustrated as this chain transfer agent.

[0044] A water-soluble radical polymerization initiator can be mentioned as a polymerization initiator used suitably [in order to obtain a binder particle], and peroxide compounds, such as persulfates (potassium persulfate, ammonium persulfate, etc.), azo system compounds (a - azobis 4-cyano valeric acid and its salt, 4 and 4 '2, 2'-azobis (2-amidinopropane) salt, etc.), a hydrogen peroxide, and benzoyl peroxide, etc. can be illustrated. Furthermore, the above-mentioned radical nature polymerization initiator can be considered as a redox-system initiator combining a reducing agent. By using a redox-system initiator, polymerization activity rises and fall of polymerization temperature and shortening of polymerization time can be attained.

[0045] Although the polymerization temperature for obtaining a binder particle will not be limited especially if it is more than the degree of minimum radical student Nariatsu of a polymerization initiator, usually let it be the range of 50-80 degrees C. Moreover, it is also possible by using the combination of the polymerization initiator (ascorbic acid etc.) of an ordinary temperature start, for example, hydrogen-peroxide-reducing agents, to carry out a polymerization at a room temperature or the temperature near it.

[0046] As a surfactant which can be used in the case of a polymerization a sulfonate (sodium dodecylbenzenesulfonate and arylated-alkyl polyether sulphone acid sodium --) 3 and 3-disulfon diphenylurea -4, 4-JIAZO - Screw-amino-8-naphthol-6-sulfonic-acid sodium, An ORUTO-carboxy benzene-azo-dimethylaniline, 2, 2 and 5, the 5-tetramethyl-triphenylmethane color -4, 4-JIAZO-screw-beta-naphthol-6-sulfonic-acid sodium, etc., a sulfate salt (a sodium dodecyl sulfate and the sodium tetradecyl sulfate --) a fatty-acids salt (a sodium oleate --), such as a pentadecyl sodium sulfate and an octyl sodium sulfate lauric-acid sodium, capric-acid sodium, sodium caprylate, caproic-acid sodium, a stearin acid potassium, oleic acid calcium, etc. -- etc. -- it is mentioned

[0047] As a coloring agent particle with which the heat weld with a <coloring agent particle> binder particle and a wax particle is presented, the particle which consists of an inorganic pigment and an organic pigment can be mentioned.

[0048] As an inorganic pigment which constitutes a coloring agent particle, all well-known things can be used conventionally. As a black inorganic pigment, magnetic powder, such as carbon black, such as furnace black, channel black, acetylene black, thermal black, and lamp black, a magnetite, and a ferrite, etc. can be illustrated, and these are independent here or can be used for it combining two or more sorts. As an operating rate of the coloring agent particle which consists of an inorganic pigment, it usually considers as 2 - 20 weight section to the binder 100 weight section.

[0049] As an organic pigment which constitutes a coloring agent particle, all well-known things can be used conventionally. Here as a pigment for a Magenta or red C. I. pigment red 2, C.I. pigment red 3, C.I. pigment red 5, C.I. pigment red 6, C.I. pigment red 7, C.I. pigment red 15, C.I. pigment red 16, and C.I. pigment red 48: 1, C.I. pigment red 53: 1, C.I. pigment red 57: 1, the C.I. pigment red 122, the C.I. pigment red 123, the C.I. pigment red 139, the C.I. pigment red 144, the C.I. pigment red 149, the C.I. pigment red 166, the C.I. pigment red 177, C. I. pigment red 178, the C.I. pigment red 222, etc. can be illustrated. As a pigment for an orange or yellow, ** which illustrates the C.I.

pigment orange 31, the C.I. pigment orange 43, the C.I. pigment yellow 12, the C.I. pigment yellow 13, the C.I. pigment yellow 14, the C.I. pigment yellow 15, the C.I. pigment yellow 17, the C.I. pigment yellow 93, the C.I. pigment yellow 94, the C.I. pigment yellow As a pigment for green or cyanogen, the C.I. pigment blue 15, the C.I. pigment blue 15:2, the C.I. pigment blue 15:3, the C.I. pigment blue 16, the C.I. pigment blue 60, the C.I. pigment green 7, etc. can be illustrated. These organic pigments are independent or can be used combining two or more sorts. As an operating rate of the coloring agent particle which consists of an organic pigment, it usually considers as 2 - 20 weight section to the binder 100 weight section.

[0050] As for a coloring agent particle, it is desirable that surface treatment is carried out by the surface-treatment agent which consists of a silane compound, a titanium compound, an aluminium compound, etc. As this surface-treatment agent, all well-known things can be used conventionally.

[0051] As a silane compound used here as a surface-treatment agent Methyl trimetoxysilane, phenyl trimethoxysilane, methylphenyl dimethoxysilane, SHIRIZAN, such as alkoxy silane, such as diphenyl dimethoxysilane, and hexa methyl JISHIROZAN, Gamma-chloropropyltrimetoxysilane, a vinyl trichlorosilane, Vinyltrimetoxysilane, vinyltriethoxysilane, gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, Gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane, gamma-mercapto propyltrimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, gamma-ureido propyl triethoxysilane, etc. are mentioned. Moreover, TTS marketed with the tradename of a "plain act" from Ajinomoto Co., Inc. as a titanium compound, for example, 9S, 38S, 41B, 46B, 55,138S, 238S grade, the commercial elegance A-1 by Nippon Soda Co., Ltd., B-1, TOT, TST, TAA, TAT, TLA, TOG, TBSTA, A-10, TBT, B-2, B-4, B-7, B-10, TBSTA-400, TTS, TOA-30, TSDMA, TTAB, TTOP, etc. are mentioned. Moreover, as an aluminium compound, "plain act AL-M" etc. by Ajinomoto Co., Inc. is mentioned, for example. Let it desirable still more preferably to be 0.01 - 20 weight section be 1 - 15 weight section to the coloring agent particle 100 weight section as an operating rate of a surface-treatment agent.

[0052] It has the feature at the point which weld processing is carried out and is acquired at temperature higher 25 degrees C or more than the glass transition point (Tg) of the polymer (binder resin) which constitutes the aforementioned binder particle while the coagulation treatment of the toner of a coagulation treatment and a <weld processing> this invention is carried out at the temperature below the melting temperature of the wax with which a wax particle, a binder particle, and a coloring agent particle constitute the aforementioned wax particle in an aquosity medium.

[0053] As coagulation-treatment temperature, it is needed that it is lower than the melting temperature of the aforementioned wax, it is desirable that it is lower than the melting temperature of the aforementioned wax 5-40 degrees C, and especially a thing low 10-35 degrees C is more desirable than the melting temperature of the aforementioned wax. By carrying out a coagulation treatment at the temperature below the melting temperature of the aforementioned wax, it becomes possible to make the particle size distribution of a toner particle sharp so that clearly also from the result of the example mentioned later.

[0054] As weld processing temperature, it is needed that it is higher than the glass transition temperature (Tg) of the aforementioned binder resin 25 degrees C or more, and a thing high 25-35 degrees C is more desirable than the glass transition temperature (Tg) concerned. By carrying out weld processing at temperature higher 25 degrees C or more than the glass transition temperature (Tg) of a binder resin, weld of binder resins is promoted and equalization of a toner configuration and the mechanical strength of a toner particle can be raised.

[0055] The wax particle in the state where it distributed in the <manufacturing method [of a toner] (method of introducing wax)> aquosity medium can be introduced in a toner particle, and the method of following the (1) - (3) can be mentioned as a method of manufacturing the toner of this invention.

[0056] (1) By mixing the aquosity dispersion liquid of a wax particle, the aquosity dispersion liquid of a binder particle, and the aquosity dispersion liquid of a coloring agent particle by the predetermined ratio, and heating to the temperature below the melting temperature of the wax which constitutes the aforementioned wax particle The aforementioned wax particle, the aforementioned binder particle, and the aforementioned coloring agent particle are made to condense in an aquosity medium. subsequently Heat weld is carried out by heating the floc obtained to temperature higher 25 degrees C or more than the glass transition point (Tg) of the polymer which constitutes the aforementioned binder particle. Then, the method of carrying out dryness processing at the temperature below the aforementioned glass transition point (Tg), after cooling to a room temperature and refining by repeating washing and filtration.

[0057] (2) Prepare the aquosity dispersion liquid of a wax particle-binder particle by adding a radical polymerization initiator and carrying out copolymerization of the aforementioned monomer mixture after carrying out a temperature up to polymerization temperature, adding the aquosity dispersion liquid of a wax particle, the monomer mixture for obtaining a binder particle, and a surfactant in the aqueous phase, and stirring this system. Thus, by adding the aquosity dispersion liquid of a coloring agent particle to the obtained aquosity dispersion liquid (aquosity dispersion liquid of a

wax particle-binder particle), mixing to them, and heating to the temperature below the melting temperature of the wax which constitutes the aforementioned wax particle. The aforementioned wax particle, the aforementioned binder particle, and the aforementioned coloring agent particle are made to condense in an aquosity medium. subsequently Heat weld is carried out by heating the floc obtained to temperature higher 25 degrees C or more than the glass transition point (Tg) of the polymer which constitutes the aforementioned binder particle. Then, the method of carrying out dryness processing at the temperature below the aforementioned glass transition point (Tg), after cooling to a room temperature and refining by repeating washing and filtration.

[0058] (3) Prepare the aquosity dispersion liquid of a wax particle-coloring agent particle-binder particle by adding a radical polymerization initiator and carrying out copolymerization of the aforementioned monomer mixture after carrying out a temperature up to polymerization temperature, adding the aquosity dispersion liquid of a wax particle, the aquosity dispersion liquid of a coloring agent particle, the monomer mixture for obtaining a binder particle, and a surfactant in the aqueous phase, and stirring this system. Thus, by heating the obtained aquosity dispersion liquid (aquosity dispersion liquid of a wax particle-coloring agent particle-binder particle) to the temperature below the melting temperature of the wax which constitutes the aforementioned wax particle. The aforementioned wax particle, the aforementioned binder particle, and the aforementioned coloring agent particle are made to condense in an aquosity medium. subsequently Heat weld is carried out by heating the floc obtained to temperature higher 25 degrees C or more than the glass transition point (Tg) of the polymer which constitutes the aforementioned binder particle. Then, the method of carrying out dryness processing at the temperature below the aforementioned glass transition point (Tg), after cooling to a room temperature and refining by repeating washing and filtration.

[0059] As for the content rate of the wax in the toner of this invention, it is desirable that it is 1 - 20 % of the weight. When the content rate of a wax is less than 1 % of the weight, the mold-release characteristic at the time of fixing falls, and offset or photo conductor contamination is caused. When the content rate of a wax exceeds 20 % of the weight, the fluid fall of a toner and the fall of a mechanical strength are caused, and it becomes impossible on the other hand, to offer the stable picture.

[0060] Carrying out direct observation of the toner intercept with a transmission electron microscope, or when the melting point carries out peak observation with a differential scanning calorimeter (DSC), it can check easily that the wax is introduced into the toner of this invention.

[0061] In the toner of this invention, various kinds of inner ** agents, such as an electric charge control agent, and the external additive (back additive) may contain. As an electric charge control agent, all of well-known right electrification nature control agents (the metal salt of the electron-donative color of a Nigrosine system and a naphthenic acid, the metal salt of a higher fatty acid, an alkoxyl-ized amine, quarternary ammonium salt, alkylamide, a metal complex, a pigment, fluoridization activator, etc.) and negative electrification nature control agents (the organic complex of electronic receptiveness, chlorinated paraffin, chlorination polyester, sulfonyl amine of a copper phthalocyanine, etc.) can be used here conventionally. In addition, copolymerization of the monomer which has a polar group is carried out, and when preparing the binder particle which has a polar group on a front face, it is not necessary to make the electric charge control agent concerned contain. The basis which does not ask positive/negative a "polar group" about a carboxyl group, a sulfonic group, the amino group, an ammonium-salt machine, etc., but has a charge here shall be said.

[0062] As an external additive, particles, such as a plasticizer, an electrification control agent, and lubricant, can be illustrated. As a plasticizer, non-subtlety powder, for example, a hydrophobic silica, titanium oxide, aluminas and these sulfides, a nitride, silicon carbide, etc. are mentioned here. As an electrification control agent, a polyvinylidene fluoride, polystyrene powder, polymethylmethacrylate powder, a polyethylene particle, etc. are mentioned. as lubricant --, such as the cadmium salt of stearin acid, a barium salt, nickel salt, cobalt salt, a strontium salt, a copper salt, magnesium salt, and a calcium salt, -- the metal salt of higher fatty acids, such as the zinc salt of oleic acid, manganese salt, iron salt, cobalt salt, a copper salt, lead salt, the zinc salt of a magnesium salt; palmitic acid, cobalt salt, a copper salt, magnesium salt, a silicon salt, zinc salt of calcium salt; linolic acid, cobalt salt, zinc salt of a calcium salt; ricinoleic acid, lead salt of a cadmium salt; caprylic acid, and

[0063] As a mean particle diameter (weighted-mean particle size) of the toner of this invention, it is usually referred to as 3-20 micrometers, and may be 4-15 micrometers preferably. The mean particle diameter of a toner can use for and measure "the coal tar multi-sizer II" (coal tar company make) here. Although the toner of this invention may be used as a 1 component developer, without mixing with a carrier, it is desirable to mix with a carrier and to use it as a two component developer. The toners of this invention which constitutes a 1 component developer may be any of the nonmagnetic toner which does not contain a magnetic particle, and the magnetic toner containing a magnetic particle. Particle size of a magnetic particle is set to about 0.1-5 micrometers here.

[0064] As a carrier which constitutes a two component developer, a well-known carrier can be used conventionally, for

example, a well-known magnetic particle can be used from the former, such as an alloy of metals, such as iron, a ferrite, and a magnetite, those metals, and metals, such as aluminum and lead. especially -- Fe 2O₃ of Li₂O, and MgO and MnO which contains a kind at least from -- the becoming magnetic particle is desirable As a volume mean particle diameter of the above-mentioned magnetic particle, 15-100 micrometers of 25-60-micrometer things are more preferably good.

[0065] The volume mean particle diameter of a carrier can be measured using the laser diffraction formula particle-size-distribution measuring device "HEROSU (HELOS)" (sympathizer theque (SYMPATEC) company make) equipped with the wet disperser.

[0066] The front face of the aforementioned magnetic particle is covered with a resin with well-known olefin system resin, styrene resin, styrene-acrylic resin, silicone system resin, ester system resin, fluorine content polymerization system resin, etc., and the bird clapper of a carrier is desirable.

[0067] As for the specific resistance of a carrier, it is desirable that it is 105 - 1014 ohm-cm. When too little [specific resistance], charge pouring may take place and development nature becomes [a charge] being hard to reach to the upper surface (nose of cam of the ear of a developer) of a development layer as specific resistance being excessive on the other hand low.

[0068] magnetization of a carrier -- 20 - 60 emu/cm³ it is -- things -- desirable -- further -- desirable -- 30 - 50 emu/cm³ ** -- it is carried out When too little [this magnetization], it is easy to cause the phenomenon in which the carrier concerned adheres to the section of a photo conductor non-developing negatives, and it becomes difficult for this magnetization to, form a soft uniform development layer on a development sleeve on the other hand, as it is excessive.

[0069]

[Example] Hereafter, although the example of this invention is explained, this invention is not limited to these.

[0070] 500ml of distilled water deaerated by 1000ml four-animal KORUBEN equipped with <example of manufacture of water dispersion liquid of wax particle> [example of manufacture (W-1)] stirring equipment, the thermo sensor, the nitrogen introduction pipe, and the cooling pipe according to prescription shown in Table 2, Nonionic surface active agent "new call 565C" (Japanese emulsifier company make) 28.5g and "carnauba wax No.1" (Noda wax company make, melting point:84 degree C) 185.5g are taught, and the temperature up was carried out, stirring under a nitrogen air current. When the temperature of contents became 85 degrees C, 5-N sodium-hydroxide solution was added, the temperature up was carried out to 95 degrees C, and stirring was continued at the temperature concerned for 1 hour. Subsequently, emulsification dispersion liquid whose solid-content concentration pH is 11.2 and is 26 % of the weight by cooling contents to a room temperature (water dispersion liquid of a wax particle.) Hereafter, it is called "wax dispersion liquid (W-1)". It obtained. When the particle size of the wax particle currently distributed in these wax dispersion liquid (W-1) was measured using dynamic-light-scattering grading-analysis equipment "ELS-800" (the Otsuka electronic industry company make), the mean particle diameter was 120nm.

[0071] [Example of manufacture (W-2)] 500ml of distilled water deaerated by 1000ml four-animal KORUBEN equipped with stirring equipment, the thermo sensor, the nitrogen introduction pipe, and the cooling pipe according to prescription shown in Table 2, Nonionic surface active agent "new call 565C" (Japanese emulsifier company make) 28.5g and "candy rear wax (**)" (Noda wax company make, melting point:66 degree C) 185.5g are taught, and the temperature up was carried out, stirring under a nitrogen air current. When the temperature of contents became 65 degrees C, 5-N sodium-hydroxide solution was added, the temperature up was carried out to 75 degrees C, and stirring was continued at the temperature concerned for 1 hour. Subsequently, emulsification dispersion liquid whose solid-content concentration pH is 10.8 and is 26 % of the weight by cooling contents to a room temperature (aquosity dispersion liquid of a wax particle.) Hereafter, it is called "wax dispersion liquid (W-2)". It obtained. When the particle size of the wax particle currently distributed in these wax dispersion liquid (W-2) was measured using dynamic-light-scattering grading-analysis equipment "ELS-800" (the Otsuka electronic industry company make), the mean particle diameter was 105nm.

[0072]

[Table 2]

| ワックス分散液 | W-1 | W-2 |
|--------------------|-------|------|
| 蒸留水 [ml] | 500 | 500 |
| ニューコール565C [g] | 28.5 | 28.5 |
| カルナウパワックスNo.1 [g] | 185.5 | - |
| キャンデリラワックス(特) [g] | - | |
| キャンデリラワックスNo.1 [g] | - | - |
| 調製温度 [°C] | 95 | 75 |
| pH | 11.2 | 10.8 |
| 固体分濃度 [重量%] | 26 | 26 |
| ワックス粒子の平均粒径 [nm] | 120 | 105 |

[0073] After adding to 540ml of distilled water and stirring enough carbon black "mho gal L" (Cabot Corp. make) 100g and 25g of sodium dodecyl sulfates as a <example of manufacture of aquosity dispersion liquid of coloring agent particle> coloring agent particle, the aquosity dispersion liquid (henceforth "coloring agent dispersion liquid (C)") of carbon black were obtained by carrying out distributed processing using a pressurized type disperser "MINI-LAB" (product made from RANI). When the particle size of the carbon black currently distributed in these coloring agent dispersion liquid (C) was measured using dynamic-light-scattering grading-analysis equipment "ELS-800" (the Otsuka electronic industry company make), the mean particle diameter was 82nm.

[0074] 10.4g of methacrylic acids is taught, and 1000ml four-animal KORUBEN equipped with <example of manufacture of aquosity dispersion liquid of binder particle> [example of manufacture (H.P.-1)] stirring equipment, the cooling pipe, the thermo sensor, and the nitrogen introduction pipe was made to carry out a temperature up to 480ml of distilled water, 0.6g of sodium dodecyl sulfates, styrene 106.4g, and n-butyl acrylate 43.2g according to prescription shown in Table 3, stirring under a nitrogen air current. When the temperature of contents became 70 degrees C, the initiator solution which comes to dissolve 2.1g (polymerization initiator) of potassium persulfate in 120ml distilled water was added, and the polymerization was completed by continuing stirring at 70 degrees C under a nitrogen air current for 3 hours. Subsequently, the aquosity dispersion liquid (it is called "binder dispersion liquid (H.P.-1)" below the aquosity dispersion liquid of a binder particle.) whose solid-content concentration is 21 % of the weight were obtained by cooling contents to a room temperature. When the particle size of the binder particle currently distributed in these binder dispersion liquid (H.P.-1) was measured using dynamic-light-scattering grading-analysis equipment "ELS-800" (the Otsuka electronic industry company make), the mean particle diameter was 105nm. Moreover, for the weight average molecular weight (Mw) of the polymer (binder resin) which constitutes the binder particle concerned, 258,000 and number average molecular weight (Mn) was [the glass transition temperature (Tg) of 2.51 and the aforementioned polymer of the value of 102,800 and a ratio (Mw/Mn)] 58 degrees C.

[0075] [Example of manufacture (LP-1)] According to prescription shown in Table 3, 2400ml of distilled water, 2.8g of sodium dodecyl sulfates, styrene 620g, n-butyl acrylate 128g, and 52g of methacrylic acids and tert-dodecyl-mercaptan 27.4g are taught, and the temperature up was carried out to 5000ml four-animal KORUBEN equipped with stirring equipment, the cooling pipe, the thermo sensor, and the nitrogen introduction pipe, stirring under a nitrogen air current. When the temperature of contents became 70 degrees C, the initiator solution which comes to dissolve 11.2g (polymerization initiator) of potassium persulfate in 600ml distilled water was added, and the polymerization was completed by continuing stirring at 70 degrees C under a nitrogen air current for 3 hours. Subsequently, aquosity dispersion liquid whose solid-content concentration is 21 % of the weight by cooling contents to a room temperature (aquosity dispersion liquid of a binder particle.) Hereafter, it is called "binder dispersion liquid (LP-1)". It obtained. When the particle size of the binder particle currently distributed in these binder dispersion liquid (LP-1) was measured using dynamic-light-scattering grading-analysis equipment "ELS-800" (the Otsuka electronic industry company make), the mean particle diameter was 115nm. Moreover, for the weight average molecular weight (Mw) of the polymer (binder resin) which constitutes the binder particle concerned, 15,200 and number average molecular weight (Mn) was [the glass transition temperature (Tg) of 2.34 and the aforementioned polymer of the value of 6,500 and a ratio (Mw/Mn)] 55 degrees C.

[0076] [Example of manufacture (H.P.-2)] Prescription shown in Table 3 at 1000ml four-animal KORUBEN equipped

with stirring equipment, the cooling pipe, the thermo sensor, and the nitrogen introduction pipe is followed, and it is 425ml of distilled water. 10.4g of methacrylic acids is taught, and the temperature up was carried out to 0.6g of sodium dodecyl sulfates, 61.5g (W-1) of wax dispersion liquid, styrene 106.4g, and n-butyl acrylate 43.2g, stirring under a nitrogen air current. When the temperature of contents became 70 degrees C, the initiator solution which comes to dissolve 2.1g (polymerization initiator) of potassium persulfate in 120ml distilled water was added, and the polymerization was completed by continuing stirring at 70 degrees C under a nitrogen air current for 3 hours.

Subsequently, aquosity dispersion liquid whose solid-content concentration is 23 % of the weight by cooling contents to a room temperature (aquosity dispersion liquid of a binder particle.) Hereafter, it is called "binder dispersion liquid (H.P.-2)". It obtained. When the particle size of the binder particle currently distributed in these binder dispersion liquid (H.P.-2) was measured using dynamic-light-scattering grading-analysis equipment "ELS-800" (the Otsuka electronic industry company make), the mean particle diameter was 96nm. Moreover, for the weight average molecular weight (Mw) of the polymer (binder resin) which constitutes the binder particle concerned, 247,000 and number average molecular weight (Mn) was [the glass transition temperature (Tg) of 2.5 and the aforementioned polymer of the value of 98,800 and a ratio (Mw/Mn)] 59 degrees C.

[0077] [Example of manufacture (LP-2)] Prescription shown in Table 3 at 5000ml four-animal KORUBEN equipped with stirring equipment, the cooling pipe, the thermo sensor, and the nitrogen introduction pipe is followed, and it is 2124ml of distilled water. 2.8g of sodium dodecyl sulfates, 308g (W-1) of wax dispersion liquid, styrene 620g, n-butyl acrylate 128g, and 52g of methacrylic acids and tert-dodecyl-mercaptopan 27.4g are taught, and the temperature up was carried out, stirring under a nitrogen air current. When the temperature of contents became 70 degrees C, the initiator solution which comes to dissolve 11.2g (polymerization initiator) of potassium persulfate in 600ml distilled water was added, and the polymerization was completed by continuing stirring at 70 degrees C under a nitrogen air current for 3 hours. Subsequently, aquosity dispersion liquid whose solid-content concentration is 23 % of the weight by cooling contents to a room temperature (aquosity dispersion liquid of a binder particle.) Hereafter, it is called "binder dispersion liquid (LP-2)". It obtained. When the particle size of the binder particle currently distributed in these binder dispersion liquid (LP-2) was measured using dynamic-light-scattering grading-analysis equipment "ELS-800" (the Otsuka electronic industry company make), the mean particle diameter was 105nm. Moreover, for the weight average molecular weight (Mw) of the polymer (binder resin) which constitutes the binder particle concerned, 17,100 and number average molecular weight (Mn) was [the glass transition temperature (Tg) of 2.46 and the aforementioned polymer of the value of 6,950 and a ratio (Mw/Mn)] 54 degrees C.

[0078] [Example of manufacture (H.P.-3)] It is aquosity dispersion liquid (aquosity dispersion liquid of a binder particle.) whose solid-content concentration is 23 % of the weight like the example of manufacture (H.P.-2) except having replaced with wax dispersion liquid (W-1), and having used 61.5g (W-2) of wax dispersion liquid. Hereafter, it is called "binder dispersion liquid (H.P.-3)". It obtained. When the particle size of the binder particle currently distributed in these binder dispersion liquid (H.P.-3) was measured using dynamic-light-scattering grading-analysis equipment "ELS-800" (the Otsuka electronic industry company make), the mean particle diameter was 98nm. Moreover, for the weight average molecular weight (Mw) of the polymer (binder resin) which constitutes the binder particle concerned, 239,000 and number average molecular weight (Mn) was [the glass transition temperature (Tg) of 2.6 and the aforementioned polymer of the value of 91,900 and a ratio (Mw/Mn)] 58 degrees C.

[0079] [Example of manufacture (LP-3)] It is aquosity dispersion liquid (aquosity dispersion liquid of a binder particle.) whose solid-content concentration is 23 % of the weight like the example of manufacture (LP-2) except having replaced with wax dispersion liquid (W-1), and having used 308g (W-2) of wax dispersion liquid. Hereafter, it is called "binder dispersion liquid (LP-3)". It obtained. When the particle size of the binder particle currently distributed in these binder dispersion liquid (LP-3) was measured using dynamic-light-scattering grading-analysis equipment "ELS-800" (the Otsuka electronic industry company make), the mean particle diameter was 107nm. Moreover, for the weight average molecular weight (Mw) of the polymer (binder resin) which constitutes the binder particle concerned, 16,400 and number average molecular weight (Mn) was [the glass transition temperature (Tg) of 2.34 and the aforementioned polymer of the value of 7,010 and a ratio (Mw/Mn)] 53 degrees C.

[0080] [Example of manufacture (H.P.-4)] Prescription shown in Table 3 at 1000ml four-animal KORUBEN equipped with stirring equipment, the cooling pipe, the thermo sensor, and the nitrogen introduction pipe is followed, and it is 395ml of distilled water. 10.4g of methacrylic acids is taught, and the temperature up was carried out to 0.6g of sodium dodecyl sulfates, 92.3g (W-1) of wax dispersion liquid, styrene 106.4g, and n-butyl acrylate 43.2g, stirring under a nitrogen air current. When the temperature of contents became 70 degrees C, the initiator solution which comes to dissolve 2.1g (polymerization initiator) of potassium persulfate in 120ml distilled water was added, and the polymerization was completed by continuing stirring at 70 degrees C under a nitrogen air current for 3 hours. Subsequently, aquosity dispersion liquid whose solid-content concentration is 24 % of the weight by cooling contents

to a room temperature (aquosity dispersion liquid of a binder particle.) Hereafter, it is called "binder dispersion liquid (H.P.-4)". It obtained. When the particle size of the binder particle currently distributed in these binder dispersion liquid (H.P.-4) was measured using dynamic-light-scattering grading-analysis equipment "ELS-800" (the Otsuka electronic industry company make), the mean particle diameter was 93nm. Moreover, for the weight average molecular weight (Mw) of the polymer (binder resin) which constitutes the binder particle concerned, 252,000 and number average molecular weight (Mn) was [the glass transition temperature (Tg) of 2.71 and the aforementioned polymer of the value of 92,900 and a ratio (Mw/Mn)] 59 degrees C.

[0081] [Example of manufacture (LP-4)] Prescription shown in Table 3 at 5000ml four-animal KORUBEN equipped with stirring equipment, the cooling pipe, the thermo sensor, and the nitrogen introduction pipe is followed, and it is 1970ml of distilled water. 2.8g of sodium dodecyl sulfates, 462g (W-1) of wax dispersion liquid, styrene 620g, n-butyl acrylate 128g, and 52g of methacrylic acids and tert-dodecyl-mercaptopan 27.4g are taught, and the temperature up was carried out, stirring under a nitrogen air current. When the temperature of contents became 70 degrees C, the initiator solution which comes to dissolve 11.2g (polymerization initiator) of potassium persulfate in 600ml distilled water was added, and the polymerization was completed by continuing stirring at 70 degrees C under a nitrogen air current for 3 hours. Subsequently, aquosity dispersion liquid whose solid-content concentration is 24 % of the weight by cooling contents to a room temperature (aquosity dispersion liquid of a binder particle.) Hereafter, it is called "binder dispersion liquid (LP-4)". It obtained. When the particle size of the binder particle currently distributed in these binder dispersion liquid (LP-4) was measured using dynamic-light-scattering grading-analysis equipment "ELS-800" (the Otsuka electronic industry company make), the mean particle diameter was 101nm. Moreover, for the weight average molecular weight (Mw) of the polymer (binder resin) which constitutes the binder particle concerned, 18,500 and number average molecular weight (Mn) was [the glass transition temperature (Tg) of 2.43 and the aforementioned polymer of the value of 7,610 and a ratio (Mw/Mn)] 55 degrees C.

[0082] [Example of manufacture (H.P.-5)] Prescription shown in Table 3 at 1000ml four-animal KORUBEN equipped with stirring equipment, the cooling pipe, the thermo sensor, and the nitrogen introduction pipe is followed, and it is 348ml of distilled water. 10.4g of methacrylic acids is taught, and the temperature up was carried out to 0.6g of sodium dodecyl sulfates, 61.5g (W-1) of wax dispersion liquid, coloring agent (dispersion-liquid C) 77g, styrene 106.4g, and n-butyl acrylate 43.2g, stirring under a nitrogen air current. When the temperature of contents became 70 degrees C, the initiator solution which comes to dissolve 2.1g (polymerization initiator) of potassium persulfate in 120ml distilled water was added, and the polymerization was completed by continuing stirring at 70 degrees C under a nitrogen air current for 3 hours. Subsequently, aquosity dispersion liquid whose solid-content concentration is 24 % of the weight by cooling contents to a room temperature (aquosity dispersion liquid of a binder particle.) Hereafter, it is called "binder dispersion liquid (H.P.-5)". It obtained. When the particle size of the binder particle currently distributed in these binder dispersion liquid (H.P.-5) was measured using dynamic-light-scattering grading-analysis equipment "ELS-800" (the Otsuka electronic industry company make), the mean particle diameter was 91nm. Moreover, for the weight average molecular weight (Mw) of the polymer (binder resin) which constitutes the binder particle concerned, 277,000 and number average molecular weight (Mn) was [the glass transition temperature (Tg) of 2.67 and the aforementioned polymer of the value of 103,700 and a ratio (Mw/Mn)] 58 degrees C.

[0083] [Example of manufacture (LP-5)] Prescription shown in Table 3 at 5000ml four-animal KORUBEN equipped with stirring equipment, the cooling pipe, the thermo sensor, and the nitrogen introduction pipe is followed, and it is 2124ml of distilled water. 2.8g of sodium dodecyl sulfates, 308g (W-1) of wax dispersion liquid, coloring agent (dispersion-liquid C) 410g, styrene 620g, n-butyl acrylate 128g, and 52g of methacrylic acids and tert-dodecyl-mercaptopan 27.4g are taught, and the temperature up was carried out, stirring under a nitrogen air current. When the temperature of contents became 70 degrees C, the initiator solution which comes to dissolve 11.2g (polymerization initiator) of potassium persulfate in 600ml distilled water was added, and the polymerization was completed by continuing stirring at 70 degrees C under a nitrogen air current for 3 hours. Subsequently, water dispersion liquid whose solid-content concentration is 24 % of the weight by cooling contents to a room temperature (water dispersion liquid of a binder particle.) Hereafter, it is called "binder dispersion liquid (LP-5)". It obtained. When the particle size of the binder particle currently distributed in these binder dispersion liquid (LP-5) was measured using dynamic-light-scattering grading-analysis equipment "ELS-800" (the Otsuka electronic industry company make), the mean particle diameter was 102nm. Moreover, for the weight average molecular weight (Mw) of the polymer (binder resin) which constitutes the binder particle concerned, 14,800 and number average molecular weight (Mn) was [the glass transition temperature (Tg) of 2.78 and the aforementioned polymer of the value of 5,320 and a ratio (Mw/Mn)] 53 degrees C.

[0084]

[Table 3]

| ペイント分散液 | H P - 1 | L P - 1 | H P - 2 | L P - 2 | H P - 3 | L P - 3 | H P - 4 | L P - 4 | H P - 5 | L P - 5 |
|---------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 蒸留水 (m l) | 480 | 2400 | 425 | 2124 | 425 | 2124 | 395 | 1970 | 348 | 2124 |
| デシル硫酸ナトリウム (g) | 0.6 | 2.8 | 0.6 | 2.8 | 0.6 | 2.8 | 0.6 | 2.8 | 0.6 | 2.8 |
| ワックス分散液 (W - 1) (g) | — | — | 61.5 | 308 | — | — | 92.3 | 462 | 61.5 | 308 |
| ワックス分散液 (W - 2) (g) | — | — | — | — | 61.5 | 308 | — | — | — | — |
| 着色剤分散液 (C) (g) | — | — | — | — | — | — | — | — | 77 | 410 |
| スチレン (g) | 106.4 | 620 | 106.4 | 620 | 106.4 | 620 | 106.4 | 620 | 106.4 | 620 |
| n-ブチルアクリレート (g) | 43.2 | 128 | 43.2 | 128 | 43.2 | 128 | 43.2 | 128 | 43.2 | 128 |
| メタクリル酸 (g) | 10.4 | 52 | 10.4 | 52 | 10.4 | 52 | 10.4 | 52 | 10.4 | 52 |
| ヒドロキシメルカプタン (g) | — | 27.4 | — | 27.4 | — | 27.4 | — | 27.4 | — | 27.4 |
| 過塩酸カリウム (g) (m l) | 2.1 | 11.2 | 2.1 | 11.2 | 2.1 | 11.2 | 2.1 | 11.2 | 2.1 | 11.2 |
| 固体分濃度 (重量%) | 21 | 21 | 23 | 23 | 23 | 23 | 24 | 24 | 24 | 24 |
| 粒子の平均粒径 (nm) | 105 | 115 | 86 | 105 | 98 | 107 | 93 | 101 | 91 | 102 |
| 混合体の重量平均分子量 (Mw) | 258,000 | 15,200 | 247,000 | 17,100 | 239,000 | 16,400 | 252,000 | 18,500 | 277,000 | 14,800 |
| 混合体の数平均分子量 (Mn) | 102,800 | 6,500 | 98,800 | 6,950 | 91,900 | 7,010 | 92,900 | 7,610 | 103,700 | 5,320 |
| 比 (Mw/Mn) | 2.51 | 2.34 | 2.5 | 2.46 | 2.6 | 2.34 | 2.71 | 2.43 | 2.67 | 2.78 |
| 混合体のガラス転移温度 (Tg) | 58 °C | 55 °C | 59 °C | 54 °C | 58 °C | 53 °C | 59 °C | 55 °C | 58 °C | 53 °C |

[0085] It is 47.6g (H.P.-1) of binder dispersion liquid to the 1000ml separable flask equipped with <example 1> stirring equipment, the cooling pipe, and the thermo sensor. 190.5g (LP-1) of binder dispersion liquid, 19.3g (W-1) of wax dispersion liquid, coloring agent (dispersion-liquid C) 26.7g, and after preparing 252.5ml of distilled water and carrying out mixed stirring, 5-N sodium-hydroxide solution was added and pH of this system was adjusted to 9.5. The sodium chloride solution which comes to dissolve 50g of sodium chlorides in 200ml of distilled water, isopropanol 77ml, and the surfactant solution which comes to dissolve fluorine system nonionic-surface-active-agent "Fluorad FC-170C" (Sumitomo 3 M company make)10mg in 10ml distilled water were added one by one, stirring furthermore. The temperature of contents was raised at 70 degrees C, and stirring processing (coagulation treatment of a wax particle, a binder particle, and a coloring agent particle) over 3 hours was performed to the bottom of this temperature condition. Subsequently, the temperature of contents was raised at 85 degrees C, and stirring processing (weld processing of a floc) over 3 hours was performed under these temperature conditions. Then, contents were cooled to the room

temperature, 5-N sodium-hydroxide solution was added, and pH of the contents concerned was adjusted to 13. Subsequently, filtration processing of a solid content and the re-suspension processing to distilled water were repeated, and the toner (T-1) of this invention was obtained washing and by drying after that. When the weighted-mean particle size (d50) of this toner (T-1) was measured using "the coal tar multi-sizer II" (coal tar company make), it was what has d50=6.62micrometer, and valve flow coefficient=19% and sharp particle size distribution. Moreover, existence of the wax in a toner (T-1) was able to be checked using the differential scanning calorimeter "DSC-50" (Shimadzu make). [0086] 47.8g (H.P.-2) of binder dispersion liquid, 191.3g (LP-2) of binder dispersion liquid, coloring agent (dispersion-liquid C) 26.7g, and after preparing 270.8ml of distilled water and carrying out mixed stirring, 5-N sodium-hydroxide solution was added to the 1000ml separable flask equipped with <example 2> stirring equipment, the cooling pipe, and the thermo sensor, and pH of this system was adjusted to it 9.5. The sodium chloride solution which comes to dissolve 50g of sodium chlorides in 200ml of distilled water, isopropanol 77ml, and the surfactant solution which comes to dissolve fluorine system nonionic-surface-active-agent "Fluorad FC-170C" (Sumitomo 3 M company make)10mg in 10ml distilled water were added one by one, stirring furthermore. The temperature of contents was raised at 70 degrees C, and stirring processing (coagulation treatment of a wax particle, a binder particle, and a coloring agent particle) over 3 hours was performed to the bottom of this temperature condition. Subsequently, the temperature of contents was raised at 85 degrees C, and stirring processing (weld processing of a floc) over 3 hours was performed under these temperature conditions. Then, contents were cooled to the room temperature, 5-N sodium-hydroxide solution was added, and pH of the contents concerned was adjusted to 13. Subsequently, filtration processing of a solid content and the re-suspension processing to distilled water were repeated, and the toner (T-2) of this invention was obtained washing and by drying after that. When the weighted-mean particle size (d50) of this toner (T-2) was measured using "the coal tar multi-sizer II" (coal tar company make), it was what has d50=6.57micrometer, and valve flow coefficient=20% and sharp particle size distribution. Moreover, existence of the wax in a toner (T-2) was able to be checked using the differential scanning calorimeter "DSC-50" (Shimadzu make).

[0087] 47.8g (H.P.-3) of binder dispersion liquid, 191.3g (LP-3) of binder dispersion liquid, coloring agent (dispersion-liquid C) 26.7g, and after preparing 270.8ml of distilled water and carrying out mixed stirring, 5-N sodium-hydroxide solution was added to the 1000ml separable flask equipped with <example 3> stirring equipment, the cooling pipe, and the thermo sensor, and pH of this system was adjusted to it 9.5. The sodium chloride solution which comes to dissolve 50g of sodium chlorides in 200ml of distilled water, isopropanol 77ml, and the surfactant solution which comes to dissolve fluorine system nonionic-surface-active-agent "Fluorad FC-170C" (Sumitomo 3 M company make)10mg in 10ml distilled water were added one by one, stirring furthermore. The temperature of contents was raised at 50 degrees C, and stirring processing (coagulation treatment of a wax particle, a binder particle, and a coloring agent particle) over 3 hours was performed to the bottom of this temperature condition. Subsequently, the temperature of contents was raised at 85 degrees C, and stirring processing (weld processing of a floc) over 3 hours was performed under these temperature conditions. Then, contents were cooled to the room temperature, 5-N sodium-hydroxide solution was added, and pH of the contents concerned was adjusted to 13. Subsequently, filtration processing of a solid content and the re-suspension processing to distilled water were repeated, and the toner (T-3) of this invention was obtained washing and by drying after that. When the weighted-mean particle size (d50) of this toner (T-3) was measured using "the coal tar multi-sizer II" (coal tar company make), it was what has d50=6.48micrometer, and valve flow coefficient=21% and sharp particle size distribution. Moreover, existence of the wax in a toner (T-3) was able to be checked using the differential scanning calorimeter "DSC-50" (Shimadzu make).

[0088] 47.9g (H.P.-4) of binder dispersion liquid, 191.7g (LP-4) of binder dispersion liquid, coloring agent (dispersion-liquid C) 26.7g, and after preparing 270.3ml of distilled water and carrying out mixed stirring, 5-N sodium-hydroxide solution was added to the 1000ml separable flask equipped with <example 4> stirring equipment, the cooling pipe, and the thermo sensor, and pH of this system was adjusted to it 9.5. The sodium chloride solution which comes to dissolve 50g of sodium chlorides in 200ml of distilled water, isopropanol 77ml, and the surfactant solution which comes to dissolve fluorine system nonionic-surface-active-agent "Fluorad FC-170C" (Sumitomo 3 M company make)10mg in 10ml distilled water were added one by one, stirring furthermore. The temperature of contents was raised at 70 degrees C, and stirring processing (coagulation treatment of a wax particle, a binder particle, and a coloring agent particle) over 3 hours was performed to the bottom of this temperature condition. Subsequently, the temperature of contents was raised at 85 degrees C, and stirring processing (weld processing of a floc) over 3 hours was performed under these temperature conditions. Then, contents were cooled to the room temperature, 5-N sodium-hydroxide solution was added, and pH of the contents concerned was adjusted to 13. Subsequently, filtration processing of a solid content and the re-suspension processing to distilled water were repeated, and the toner (T-4) of this invention was obtained washing and by drying after that. When the weighted-mean particle size (d50) of this toner (T-4) was measured using "the coal tar multi-sizer II" (coal tar company make), it was what has d50=6.71micrometer, and valve flow

coefficient=24% and sharp particle size distribution. Moreover, existence of the wax in a toner (T-4) was able to be checked using the differential scanning calorimeter "DSC-50" (Shimadzu make).

[0089] 49.2g (H.P.-5) of binder dispersion liquid, 196.7g (LP-5) of binder dispersion liquid, and 5 Ns [after preparing 290.7ml of distilled water and carrying out mixed stirring] sodium-hydroxide solution were added to the 1000ml separable flask equipped with <example 5> stirring equipment, the cooling pipe, and the thermo sensor, and pH of this system was adjusted to it 9.5. The sodium chloride solution which comes to dissolve 50g of sodium chlorides in 200ml of distilled water, isopropanol 77ml, and the surfactant solution which comes to dissolve fluorine system nonionic-surface-active-agent "Fluorad FC-170C" (Sumitomo 3 M company make)10mg in 10ml distilled water were added one by one, stirring furthermore. The temperature of contents was raised at 70 degrees C, and stirring processing (coagulation treatment of a wax particle, a binder particle, and a coloring agent particle) over 3 hours was performed to the bottom of this temperature condition. Subsequently, the temperature of contents was raised at 85 degrees C, and stirring processing (weld processing of a floc) over 3 hours was performed under these temperature conditions. Then, contents were cooled to the room temperature, 5-N sodium-hydroxide solution was added, and pH of the contents concerned was adjusted to 13. Subsequently, filtration processing of a solid content and the re-suspension processing to distilled water were repeated, and the toner (T-5) of this invention was obtained washing and by drying after that. When the weighted-mean particle size (d50) of this toner (T-5) was measured using "the coal tar multi-sizer II" (coal tar company make), it was what has d50=6.51micrometer, and valve flow coefficient=19% and sharp particle size distribution. Moreover, existence of the wax in a toner (T-5) was able to be checked using the differential scanning calorimeter "DSC-50" (Shimadzu make).

[0090] 47.8g (H.P.-2) of binder dispersion liquid, 191.3g (LP-2) of binder dispersion liquid, coloring agent (dispersion-liquid C) 26.7g, and after preparing 270.8ml of distilled water and carrying out mixed stirring, 5-N sodium-hydroxide solution was added to the 1000ml separable flask equipped with <example 1 of comparison> stirring equipment, the cooling pipe, and the thermo sensor, and pH of this system was adjusted to it 9.5. The sodium chloride solution which comes to dissolve 50g of sodium chlorides in 200ml of distilled water, isopropanol 77ml, and the surfactant solution which comes to dissolve fluorine system nonionic-surface-active-agent "Fluorad FC-170C" (Sumitomo 3 M company make)10mg in 10ml distilled water were added one by one, stirring furthermore. The temperature of contents was raised at 85 degrees C, and stirring processing (the coagulation treatment of a wax particle, a binder particle, and a coloring agent particle and weld processing of a floc) over 3 hours was performed to the bottom of this temperature condition. Subsequently, contents were cooled to the room temperature, 5-N sodium-hydroxide solution was added, and pH of the contents concerned was adjusted to 13. Subsequently, filtration processing of a solid content and the re-suspension processing to distilled water were repeated, and the toner for comparison (t-1) was obtained washing and by drying after that. When the weighted-mean particle size (d50) of this toner (t-1) was measured using "the coal tar multi-sizer II" (coal tar company make), they were d50=6.92micrometer and valve flow coefficient=35%. Moreover, existence of the wax in a toner (t-1) was able to be checked using the differential scanning calorimeter "DSC-50" (Shimadzu make).

[0091] 47.9g (H.P.-4) of binder dispersion liquid, 191.7g (LP-4) of binder dispersion liquid, coloring agent (dispersion-liquid C) 26.7g, and after preparing 270.3ml of distilled water and carrying out mixed stirring, 5-N sodium-hydroxide solution was added to the 1000ml separable flask equipped with <example 2 of comparison> stirring equipment, the cooling pipe, and the thermo sensor, and pH of this system was adjusted to it 9.5. The sodium chloride solution which comes to dissolve 50g of sodium chlorides in 200ml of distilled water, isopropanol 77ml, and the surfactant solution which comes to dissolve fluorine system nonionic-surface-active-agent "Fluorad FC-170C" (Sumitomo 3 M company make)10mg in 10ml distilled water were added one by one, stirring furthermore. The temperature of contents was raised at 85 degrees C, and stirring processing (the coagulation treatment of a wax particle, a binder particle, and a coloring agent particle and weld processing of a floc) over 3 hours was performed to the bottom of this temperature condition. Subsequently, contents were cooled to the room temperature, 5-N sodium-hydroxide solution was added, and pH of the contents concerned was adjusted to 13. Subsequently, filtration processing of a solid content and the re-suspension processing to distilled water were repeated, and the toner for comparison (t-1) was obtained washing and by drying after that. When the weighted-mean particle size (d50) of this toner (t-1) was measured using "the coal tar multi-sizer II" (coal tar company make), they were d50=7.04micrometer and valve flow coefficient=41%. Moreover, existence of the wax in a toner (t-1) was able to be checked using the differential scanning calorimeter "DSC-50" (Shimadzu make).

[0092]

[Table 4]

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 比較例 1 | 比較例 2 |
|------------------------------|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| トナー | T-1 | T-2 | T-3 | T-4 | T-5 | t-1 | t-2 |
| バインダー分散液 | (HP-1) [g] | 47.6 | - | - | - | - | - |
| | (LP-1) [g] | 190.5 | - | - | - | - | - |
| | (HP-2) [g] | - | 47.8 | - | - | 47.8 | - |
| | (LP-2) [g] | - | 191.3 | - | - | 191.3 | - |
| | (HP-3) [g] | - | - | 47.8 | - | - | - |
| | (LP-3) [g] | - | - | 191.3 | - | - | - |
| | (HP-4) [g] | - | - | - | 47.9 | - | 47.9 |
| | (LP-4) [g] | - | - | - | 191.7 | - | 191.7 |
| | (HP-5) [g] | - | - | - | - | 49.2 | - |
| | (LP-5) [g] | - | - | - | - | 196.7 | - |
| ワックス分散液 (W-1) | 19.3 | - | - | - | - | - | - |
| 着色剤分散液 (C) [g] | 26.7 | 26.7 | 26.7 | 26.7 | - | 26.7 | 26.7 |
| 蒸留水 [ml] | 252.5 | 270.8 | 270.8 | 270.3 | 290.7 | 270.8 | 270.3 |
| 塩化ナトリウム (蒸留水) [ml] | 50 (200) | 50 (200) | 50 (200) | 50 (200) | 50 (200) | 50 (200) | 50 (200) |
| イソプロパノール [ml] | 77 | 77 | 77 | 77 | 77 | 77 | 77 |
| FC-170 (mg) (ml) | 10 (10) | 10 (10) | 10 (10) | 10 (10) | 10 (10) | 10 (10) | 10 (10) |
| 凝集処理温度 [°C] | 70 | 70 | 50 | 70 | 70 | 85 | 85 |
| 熱処理温度 [°C] | 85 | 85 | 85 | 85 | 85 | 85 | 85 |
| 平均粒径 (d ₅₀) [μm] | 6.62 | 6.57 | 6.48 | 6.71 | 6.51 | 6.92 | 7.04 |
| CV [%] | 19 | 20 | 21 | 24 | 19 | 35 | 41 |

[0093] The two component developer (developers 1-5 and comparison developers 1-2) was prepared by mixing respectively the carrier 95 weight section which turns into 5 weight sections from the iron powder of the toner manufactured by the <manufacture of developer> examples 1-5, and the examples 1-2 of comparison by which resin covering was carried out.

[0094] <Evaluation which is a developer (toner)> Electrophotography copying machine equipped with the toner recycle system using each of the developers 1-5 obtained as mentioned above and the comparison developers 1-2 "UBIX-4500" (Konica Corp. make), a photo conductor -- a top -- forming -- having had -- electrostatic charge -- an image -- development (formation of a toner image) -- a process -- a transfer paper -- a toner -- an image -- an imprint -- a process -- heat -- a roller -- a fixing assembly -- [-- heat -- a roller -- a surface -- : -- a polytetrafluoroethylene -- -- Teflon -- " (Du Pont make) -- sticking by pressure -- a roller -- a surface -- : -- silicone rubber -- " -- KE -- -- 1300 -- RTV -- " (A result is shown in the following table 5.

[0095] (1) Low-temperature fixing nature (the minimum fixing temperature) : it raised the temperature of a heat roller 5 degrees C at a time gradually from 100 degrees C to 250 degrees C, the copy picture was formed (fixing linear velocity of 120mm/second), solid Kurobe (fixing toner) of this copy picture was ****(ed) by KIMUWAIPU, and it asked for the minimum setting temperature (the minimum fixing temperature) when the fixing picture which has sufficient *****-proof is acquired. In addition, **** [a fixing assembly / the used heat roller fixing assembly has a silicone-oil feeder style, and].

[0096] (2) Offset-proof nature (offset generating temperature) : in each setting temperature, it observed by viewing

whether toner dirt would produce the transfer paper of a blank paper under the same conditions immediately after formation of a copy picture (fixing toner image) to be sent to a heat roller fixing assembly, and asked for the minimum setting temperature (offset generating temperature) when toner dirt arises.

[0097] (3) Fluidity (quietness density of a toner) : in the telophase of the early stages of the on-the-spot photo test covering 20,000 times, quietness density was measured by being sparse-filled up with the toner particle which let the screen of 100 meshes pass in a container with a capacity of 100ml, and measuring a weight. It can be said that it excels in the fluidity, so that quietness density is large.

[0098] (4) Primary coating weight of the toner on the front face of a photo conductor : in the telophase of the early stages of the on-the-spot photo test covering 20,000 times, primary coating weight (coating weight of the toner per unit area in the part whose potential of solid black is 800V) was measured.

[0099] (5) Picture concentration : in the telophase of the early stages of the on-the-spot photo test covering 20,000 times, it measured using the "cherry densitometer" (Konica Corp. make).

[0100] (6) Existence of photo conductor contamination : the photo conductor front face was observed after the end of the on-the-spot photo test covering 20,000 times, and the existence of contamination by the toner was checked.

[0101]

[Table 5]

| 現像剤 | トナー | 最低定着 温度 (°C) | オフセット 発生温度 (°C) | 静かさ密度 [g/cc] | | 一次付着量 [mg/cm ²] | | 画像濃度 | | 感光体 汚染の 有無 |
|---------|-------|--------------------|-----------------------|-----------------|------|--------------------------------|------|------|------|------------------|
| | | | | 初期 | 終期 | 初期 | 終期 | 初期 | 終期 | |
| 現像剤 1 | T - 1 | 140 | 240 以上 | 0.35 | 0.34 | 0.76 | 0.75 | 1.32 | 1.30 | なし |
| 現像剤 2 | T - 2 | 150 | 240 以上 | 0.36 | 0.34 | 0.78 | 0.76 | 1.34 | 1.31 | なし |
| 現像剤 3 | T - 3 | 150 | 240 以上 | 0.34 | 0.33 | 0.74 | 0.71 | 1.31 | 1.29 | なし |
| 現像剤 4 | T - 4 | 130 | 240 以上 | 0.37 | 0.35 | 0.73 | 0.71 | 1.33 | 1.30 | なし |
| 現像剤 5 | T - 5 | 150 | 240 以上 | 0.36 | 0.34 | 0.75 | 0.72 | 1.32 | 1.31 | なし |
| 比較現像剤 1 | t - 1 | 180 | 230 以上 | 0.33 | 0.26 | 0.62 | 0.45 | 1.25 | 1.07 | あり |
| 比較現像剤 2 | t - 2 | 170 | 230 以上 | 0.32 | 0.23 | 0.58 | 0.34 | 1.18 | 0.87 | あり |

[0102]

[Effect of the Invention] (1) The toner of this invention is excellent in offset-proof nature and low-temperature fixing nature.

(2) The toner of this invention has sharp particle size distribution.

(3) The toner of this invention has little stain resistance to a carrier, a photo conductor, a development sleeve, etc.

(4) The toner of this invention is excellent in the fluidity.

(5) According to the toner of this invention, over a long period of time, it is stabilized and a high-definition visible image can be formed.

(6) According to the manufacturing method of this invention, the toner which has the above outstanding properties can be manufactured certainly.

(7) According to the manufacturing method of this invention, control of particle size distribution is easy and can manufacture certainly a polymerization toner with sharp particle size distribution.

[Translation done.]